

**GRAFEN OKSİT/ PYRONİN Y
KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI
ve KARAKTERİZASYONU**

Mehmet ŞİNOFOROĞLU

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalı
Doç. Dr. Kadem MERAL
2014**

Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**GRAFEN OKSİT/ PYRONİN Y KOMPOZİTLERİNİN
HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU**

Mehmet ŞİNOFOROĞLU

**KİMYA ANABİLİM DALI
Fizikokimya Bilim Dalı**

**ERZURUM
2014**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

GRAFEN OKSİT/ PYRONİN Y KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI ve
KARAKTERİZASYONU

Doç. Dr. Kadem MERAL danışmanlığında, Mehmet ŞİNOFOROĞLU tarafından hazırlanan bu çalışma 04/07/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı – Fizikokimya Bilim Dalı'nda Yüksek Lisans tezi olarak **oybirliği** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Yavuz ONGANER

İmza :

Üye : Doç. Dr. Kadem MERAL

İmza :

Üye : Doç. Dr. Mutlu KUNDAKÇI

İmza :

Yukarıdaki sonuç;

Enstitü Yönetim Kurulu 10.07.2014 tarih ve 28/882 nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. İhsan EFEOĞLU
Enstitü Müdürü

Bu çalışma BAP projeleri kapsamında desteklenmiştir.

Proje No: 2012/467

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

GRAFEN OKSİT/ PYRONİN Y KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI ve KARAKTERİZASYONU

Mehmet ŞİNOFOROĞLU

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Kadem MERAL

Sulu ortamda grafen oksit (GO) tabakaları, basit bir adsorpsiyon prosesiyle dye bileşiklerinin agregasyonuna sebep olan bir platform olarak davranmaktadır. Dye agregasyonu için GO tabakaları ile dye moleküllerinin etkileşmesi önemli bir faktördür. Sulu dispersiyon içerisinde negatif yüklü GO tabakalarının pozitif yüklü dye bileşikleriyle π - π ve elektrostatik olarak etkileşmektedirler. Bu etkileşimler sulu ortamda katyonik Pyronin Y (PyY)'nin GO tabakalarına hızlı bir şekilde adsorbe olmasına neden olmaktadır. Sulu ortamda seyreltik şartlarda GO ve dye bileşikleri farklı oranlarda bir araya getirilerek aylarca kararlı kalabilen GO-PyY kompozitleri hazırlandı. GO tabakasına adsorbe olan dye moleküllerinin dipol-dipol etkileşimi seyreltik konsantrasyonda PyY'nin H-agregat yapısının oluşmasına neden olmuştur. PyY'nin H-agregat yapısı spektroskopik teknikler (UV-Vis, durgun hal ve zamana bağlı floresans spektroskopisi) ile karakterize edildi. GO tabakalarının ve dye adsorbe edilen GO tabakalarının kalınlığı ve morfolojisi, tapping mode atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile belirlendi. AFM çalışmalarıyla, PyY moleküllerinin büyük oranda GO tabakalarının kenar kısımlarıyla etkileştiği belirlenmiştir.

2014, 49 sayfa

Anahtar Kelimeler: Grafen oksit (GO), Pyronin Y (PyY), H-agregatlar, Kompozitler

ABSTRACT

Master Thesis

PREPARATION and CHARACTERIZATION OF GRAPHENE OXIDE/ PYRONIN Y COMPOSITES

Mehmet ŞİNOFOROĞLU

Ataturk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Physical Chemistry Department

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Kadem MERAL

Graphene oxide (GO) sheets in aqueous dispersion behaves as a platform providing molecular aggregation of dyes via a simple adsorption process. The interaction between dye molecules and GO sheets is a critical factor for dye aggregation. Negatively charged surface of GO sheets in the aqueous dispersion brings about the electrostatic interaction of an oppositely charged dye with it as well as π - π interaction. The cationic nature of Pyronin Y (PyY) provides that the dye molecules are quickly adsorbed on the surface of GO sheets in the aqueous dispersion via π - π and electrostatic interactions. GO-PyY composites with different ratios, which are stable for months, are prepared by simply mixing the diluted aqueous dispersion of both components. The dipole-dipole interaction of the adsorbed dye molecules on the surface of GO sheets caused H-aggregate of the dye at dilute concentration to form. The characterization of H-aggregate of PyY is carried out by the spectroscopic techniques (UV-Vis, steady-state and time-resolved fluorescence spectroscopies). The morphology and thickness of the GO sheet and dye adsorbed GO sheets were determined using an Atomic Force Microscope (AFM) in a tapping mode. AFM studies revealed that a great deal of PyY molecules interact on the edges of GO sheet.

2014, 49 pages

Keywords: Graphene oxide (GO), Pyronin Y (PyY), H-aggregates, Composites

TEŞEKKÜR

Yüksek Lisans tezi olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarımın her aşamasında desteğini esirgemeyen, bilgi ve birikimlerinden faydalandığım çok değerli hocam Sayın Doç. Dr. Kadem MERAL'e derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımı gerçekleştirmek için uygun bir ortam sağlayan ve desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER'e

Çalışmalarım esnasında grafen oksitin sentezi ve karakterizasyonunda desteğini esirgemeyen değerli hocam Sayın Doç. Dr. Önder METİN'e

Tez çalışmam süresince ilgili yardımlarından dolayı, Sayın Uzm. Dr. Murat ACAR'a, Sayın Dr. Ebru BOZKURT'a, Sayın Bahri GÜR'e, Sayın Arş. Gör. Gökhan Güven BATIR'a, Sayın Arş. Gör. A. Merve ASLANDAŞ'a, Sayın Mohammad Reza ROSTAMI'ye

Çalışmalarım süresince desteklerini her zaman hissettiğim Zakir ÇALDIRAN'a, Büşra DEMİR'e, Emine YURTOĞLU'na, Büşra ÖZTÜRK'e Yeliz DEMİR'e, Zeynep ERYILMAZ'a, Emine SOYDAŞ'a, Melike SEVİM'e ve Hasan CAN'a, bir ferdi olmaktan gurur duyduğum ŞİNOFOROĞLU ailesine, ayrıca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen çok kıymetli aileme teşekkür ederim.

Mehmet ŞİNOFOROĞLU

Temmuz, 2014

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Karbon Yapılar	1
1.2. Moleküler Agregatlar	10
2. KAYNAK ÖZETLERİ	14
3. MATERYAL ve METOD.....	19
3.1. Kullanılan Alet ve Cihazlar	19
3.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	20
3.3. Numunelerin Hazırlanması.....	20
3.3.1. Grafen oksit çözeltisinin hazırlanması	20
3.3.1.a Grafen oksitin sentezi	20
3.3.1.b. Grafen oksitin stok çözeltisinin hazırlanması	21
3.3.2. Grafen oksit/Pyronin Y (GO-PyY) kompozitlerinin hazırlanması.....	22
3.4. Kuantum Veriminin Belirlenmesi	22
3.5. Floresans Yaşam Ömrünün (Fluorescence lifetime) Belirlenmesi.....	23
3.6. Spektroskopik Teknikler	24
3.6.1. UV.-Vis. absorpsiyon spektroskopisi	24
3.6.2. Floresans spektroskopisi.....	25
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	27
4.1. Grafit Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu	27
4.2. Grafen Oksit-PyY Kompozitlerinin Hazırlanması.....	31
4.3. PyY'nin H-agregat Yapılarını Oluşturulması ve Karakterizasyonu.....	38
5. SONUÇ	47
KAYNAKLAR	48
ÖZGEÇMİŞ	50

SİMGELER DİZİNİ

a	Floresans spektrumunun altında kalan alan
Å	Angstrom
A	Absorbans
A_F	Absorplanan foton sayısı
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
b	Küvetin kalınlığı
c	Konsantrasyon
D	Boyut
Dye	Boyar Madde
E	Gelen ışığın elektrik alan vektörü
EDX	Enerji-ayrımlı X ışını
ϵ	Molar Absorpsiyon katsayısı
f_A	Dimerin Osilatör Gücü
f_M	Monomerin Osilatör Gücü
GO	Grafen Oksit
$h\nu$	Uyarma enerjisi
I	Çıkan ışık şiddeti
I_0	Gelen ışık şiddeti
k_{nr}	Işımasız geçiş hız sabiti
k_r	Işımalı geçiş hız sabiti
n	Kırılma indisi
nm	Nanometre
PyY	Pyronin Y
RNA	Ribonükleik asit
s	Saniye
S_1	Birinci singlet uyarılmış hal
S_2	İkinci singlet uyarılmış hal
SEM	Taramalı elektron mikroskobu

S_F	Salınan foton sayısı
S_o	Singlet temel hal
TEM	Geçirimli Elektron Mikroskopisi
TGA	Isı kütle analizi
UV	Ultraviyole, morötesi ışınım
τ_f	Floresans yaşam ömrü
Φ_f	Floresans kuantum verimi
Φ_s	Fosforesans kuantum verimi
α	Dye monomerlerinin agregat eksenine yaptığı açı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Bazı karbon yapıları.....	1
Şekil 1.2. Grafen yapısı.....	2
Şekil 1.3. Grafit, grafen, grafit oksit ve grafen oksit arasındaki ilişki.....	4
Şekil 1.4. Grafen oksitin yapısı.....	5
Şekil 1.5. Pyronin Y'nin moleküler yapısı.....	6
Şekil 1.6. Jablonski diyagramı.....	7
Şekil 1.7. Monomer, H-agregat ve J-agregat yapıların agregat ekseninde temsili gösterimleri.....	10
Şekil 1.8. Monomer , H-agregat ve J-agregatın temsili absorpsiyon spektrumu.....	11
Şekil 1.9. Moleküler dimerlerin enerji diyagramları ve yapıları.....	12
Şekil 3.1. Grafit oksit sentezinin şematik gösterimi.....	21
Şekil.3.2. Spektrofotometrenin şematik yapısı.....	25
Şekil 3.3. Genel bir spektrofotometrenin şematik gösterimi.....	26
Şekil 4.1. (A) Grafit (B) Grafit oksitin SEM görüntüleri.....	27
Şekil 4.2. (A) Grafit (B) Grafit oksitin EDX spektrumları.....	28
Şekil 4.3. Grafit ve grafit oksit Raman spektrumları.....	29
Şekil 4.4. Grafit ve grafit oksit TGA spektrumları.....	30
Şekil 4.5. Grafen oksitin TEM görüntüsü.....	31
Şekil 4.6. Grafen oksitin AFM görüntüsü.....	32
Şekil 4.7. Grafen oksit-PyY kompozit yapısının AFM görüntüsü.....	33
Şekil 4.8. Grafen oksit ve grafen oksit-PyY kompozitlerinin FTIR spektrumları.....	34
Şekil 4.9. Grafen oksit-PyY kompozitinin şematik gösterimi.....	35
Şekil 4.10. Farklı miktarlarda grafen oksit içeren sulu dispersiyonlarda $1,0 \times 10^{-5}$ M PyY'nin absorpsiyon spektrumları.....	36
Şekil 4.11. Farklı konsantrasyonlarda PyY'nin saf sudaki absorpsiyon spektrumları ...	38
Şekil 4.12. Farklı konsantrasyonlarda PyY'nin 17,0 mg/L grafen oksit içeren dispersiyonlarındaki absorpsiyon spektrumları.....	39
Şekil 4.13. Farklı konsantrasyonlarda PyY'nin 17,0 mg/L grafen oksit dispersiyonlarındaki absorpsiyon spektrumlarının ikinci türevleri.....	41

Şekil 4.14. PyY'nin $1,0 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonunda 17,0 mg/L grafen oksit dispersiyonunda alınan absorpsiyon spektrumunun bileşenlerine ayrılması.....	42
Şekil 4.15. Farklı konsantrasyonlarda PyY'nin 17,0 mg/L grafen oksit içeren sulu dispersiyonlarındaki floresans spektrumları.....	43
Şekil 4.16. Farklı konsantrasyonlarda PyY'nin 17,0 mg/L grafen oksit içeren sulu dispersiyonlarındaki floresans durulma spektrumları ve fitleri.....	44

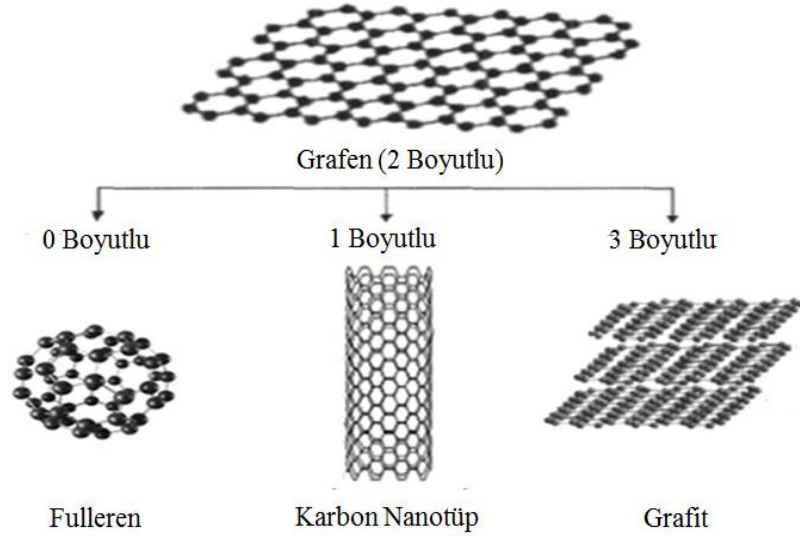
ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. PyY'nin grafen oksit sulu çözeltisinde hesaplanan kuantum verimi, floresans yaşam ömür ve bazı spektroskopik değerleri	45
--	----

1. GİRİŞ

1.1. Karbon Yapılar

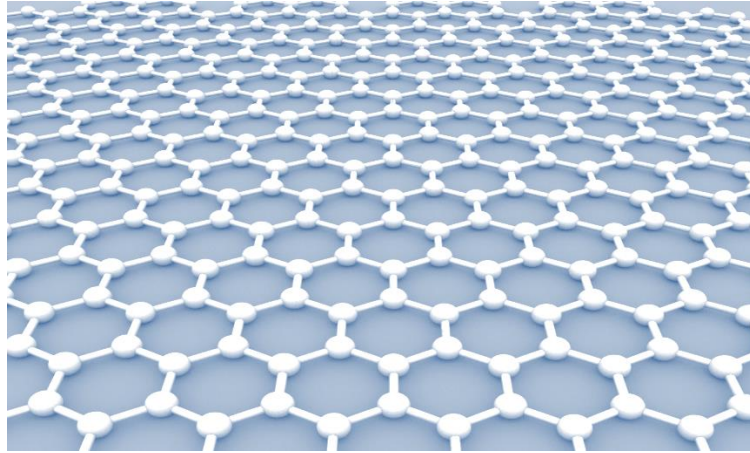
Doğada en çok bulunan dördüncü element karbon, kömür ve elmas gibi birçok malzemelerin temelini oluşturur. Karbon atomlarının kendi aralarında bağlanma şekline göre farklı özellik ve boyutlarda karbon yapıları meydana gelir (Castro *et al.* 2009). Karbon atomunun yaptığı hibritleşme türleri sp , sp^2 , sp^3 olarak bilinir. Bu hibrit türüne bağlı olarak karbon türevlerinin boyutu ve özellikleri değişir. Karbon yapıları arasında; 0 boyutlu (0D) fulleren, 1 Boyutlu (1D) karbon nanotüpler, 2 boyutlu (2D) grafen ve 3 boyutlu (3D) grafit sayılabilir. Şekil 1.1’de bazı karbon yapıları verilmiştir.



Şekil 1.1. Bazı karbon yapıları

Bu karbon yapıların içinde en çok bilineni kurşun kalemin içeriğini oluşturan grafitir. Grafit, grafenin çok tabakalı formudur. Bir başka ifadeyle grafen tabakaları zayıf Van der Waals kuvvetleri ile üst üste gelerek grafiti oluşturur. Pek çok tabakadan oluşmuş grafitin karbonları birbirleriyle sp^2 hibriti yapmıştır. Çok yönlü materyal olan grafit ayrıca bazı grafitik malzemelerin ana kaynağıdır (grafen ve grafen oksit gibi). Bunların

içinde şüphesiz en önemli olanı 21. yüzyılın elması diye isimlendirilen Grafen'dir. Grafen, bir benzen halkası içinde paketlenmiş yoğun karbon atomuna sahip tek bir katmana verilen isimdir (Novoselov *et al.* 2004). 2004 yılında Novoselov ve arkadaşları 2 boyutlu grafeni basit bir yöntemle sentezlemeyi başarmışlardır. Bu yöntemde yapışkan selobant kullanarak grafit üzerine tekrar tekrar yapıştırılıp kaldırılarak grafitten tek tabakalı grafeni ayırmayı başarmışlardır. Daha sonra Novoselov ve Geim 2010 yılında 'Grafen Keşfi ve Karakterizasyonu' alanındaki çalışmalarından dolayı Nobel Fizik ödülünü almışlardır (Novoselov *et al.* 2004). Grafen keşfedildiğinden bu yana eşsiz fiziksel ve kimyasal özellikleri nedeniyle pek çok araştırmaya konu olmuştur ve hatta günümüzde de popülaritesini devam ettirmektedir. Grafen, diğer grafen türevi maddeleri oluşturmak için kullanılmaktadır (Katsnelson 2007). Grafen, tek atom kalınlığında sp^2 hibritine sahip karbon-karbon bağlarından oluşan bal peteği şeklinde düzlemsel bir yapıdır (Şekil 1.2).



Şekil 1.2. Grafen yapısı

Grafenin yapısında karbon-karbon bağ uzunluğu yaklaşık olarak 1,42 Angstrom iken grafen tabaklarının üst üste gelmesi ile meydana gelen grafitte iki grafen tabakası arasındaki mesafe yaklaşık 3,35 Angstrom'dur (Zhou *et al.* 1998). Son dönemlerde hakkında çok sayıda araştırma yapılan en önemli çalışma alanlarından biri olan grafen, geniş yüzey alanı, mekanik dayanıklılık ve yüksek elektrik iletkenliği gibi önemli özelliklere sahiptir. Grafen şeffaf olup görünür bölge ışığının %98'ini geçirmektedir.

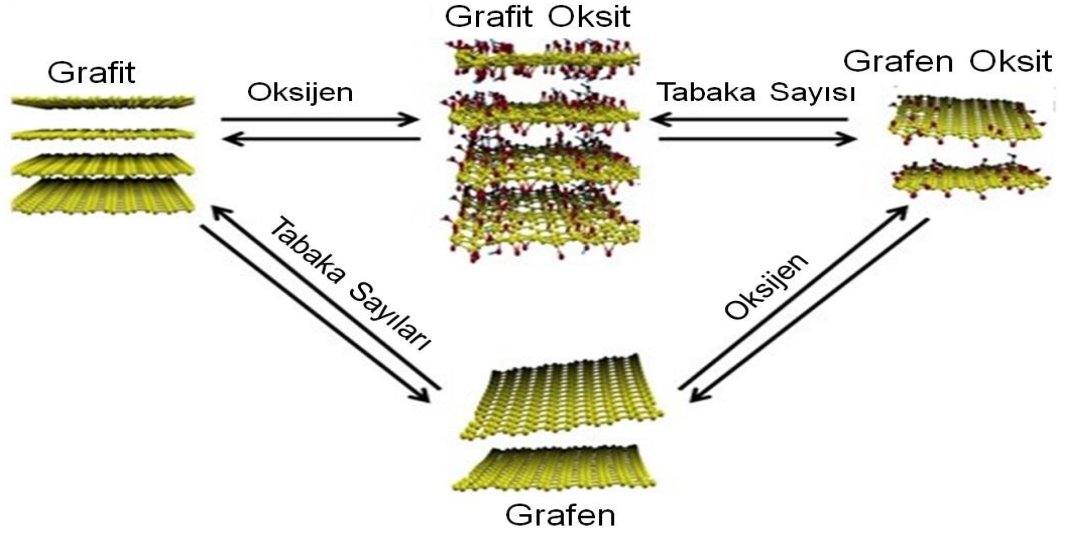
Oldukça çok çalışılan konular arasında yer alan grafen ve sentezi 2004 yılında keşfedilmesinden beri pek çok yeni sentez yöntemi önerilmiştir. Yaygın olarak kullanılan yöntemler aşağıda verilmiştir.

Grafen sentezleme işleminde başlıca kullanılan yöntemler;

- a. Mekanik yöntem
- b. Epitaksiyel büyütme
- c. Buhar biriktirme yöntemi
- d. Silisyum-karbon yöntemi
- e. Kimyasal indirgenme yöntemi

şeklinde sıralanabilir.

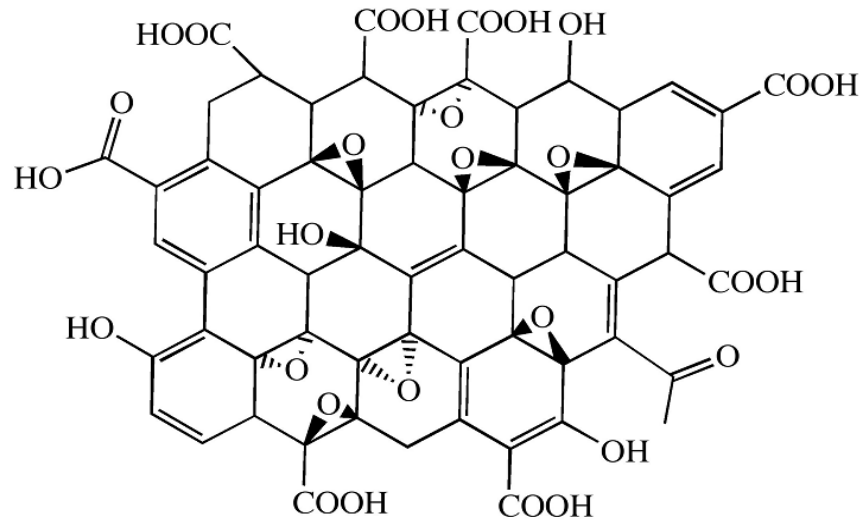
Grafen gibi grafitik materyaller arasında sayılabilecek önemli formlarından biride grafen oksittir (GO). Grafen oksit, grafenin oksitlenmiş formudur. Yani grafitin güçlü oksitleyiciler ile muamele edilmesiyle farklı oranlarda karbon, oksijen ve hidrojenden meydana gelen bir malzemedir. Grafit grafen tabakasında oluşan 3 boyutlu karbon tabanlı bir malzeme iken grafit oksit içermiş olduğu fonksiyonel gruplarından dolayı biraz farklıdır. Grafitin kuvvetli asitlerle muamele edilmesinin amacı sadece grafitin tabakalarını açmak değil aynı zamanda grafit oksitin sulu ortamda dispersiyonunu sağlamaktır. Böylece basit bir sonikasyon işlemiyle grafit oksitten daha az tabakalı veya tek tabakalı grafen oksit elde edilmiş olur (Şekil 1.3). Grafit oksit ile grafen oksit arasındaki en önemli fark tabaka sayısıdır. Grafen oksit tek veya birkaç tabaka iken grafit oksit ise çok tabakalı bir yapıya sahiptir. Grafen oksitin en önemli avantajlarından biri yüzeydeki oksijenin işlevselliği nedeniyle su ve diğer çözücü ortamlarında kolay bir şekilde dağılabilmesidir. Diğer bir tanımla grafit oksitin tabakalarına ayrılmasından oluşan 2 boyutlu karbon tabakalarıdır.



Şekil 1.3. Grafit, grafen, grafit oksit ve grafen oksit arasındaki ilişki

Şekil 1.3 dikkate alındığında, başlangıç maddesi çok tabakalı karbon yapılarında oluşan grafitdir. Grafitin oksitleyici maddeler ile oksitlenmesi sonucunda ise yine çok tabakalı bir yapıya sahip grafit oksit elde edilmiştir. Bu amaçla kuvvetli bir asit yardımıyla grafit tabakaları ayrıldıktan sonra oksitleyici madde ile muamele edilmiştir. Böylece grafitin düzgün yapısı bozulmuş daha kompleks bir yapı elde edilmiştir. Literatürde bu reaksiyon için en çok Hummers veya modifiye Hummers yöntemleri kullanılmıştır (Dimiev and Tour 2014). Günümüzde ise bu sentezleme yöntemleri giderek artmaktadır. En kısa ve en zararsız sentezleme yöntemi geliştirilmeye çalışılmaktadır. Çünkü bazı sentezleme yöntemlerinde kuvvetli asitler kullanılmakta ve sentez sırasında toksik gazlar oluşabilmektedir. Grafen oksit elde edebilmek için tabaka sayısının azaltılması gerekmektedir. Bunun için en basit yöntem, su içerisinde grafit oksitin sonikasyonu işlemidir. Sonikasyon işlemi ile grafit oksit tabakalarını birbirine bağlayan zayıf bağlar kopmuş ve grafen oksit elde edilmiş olur. Grafen oksitten grafen elde edebilmek için yüzeydeki oksijen gruplarının ayrılması gerekir bunun için ise grafen oksit yüksek sıcaklıklarda tavlabilir veya indirgeyici ile muamele edilerek oksijen içeren grupların yapıdan ayrılması sağlanabilir. Böylece yüksek iletkenliğe sahip tabaka sayısı az grafen yüzeyleri oluşturulabilir. Bu işlemlerin aksine grafitin doğrudan mekanik olarak tabakalarına ayrılması ile grafen yapısı elde edilebilmektedir (Zhang *et al.* 2011).

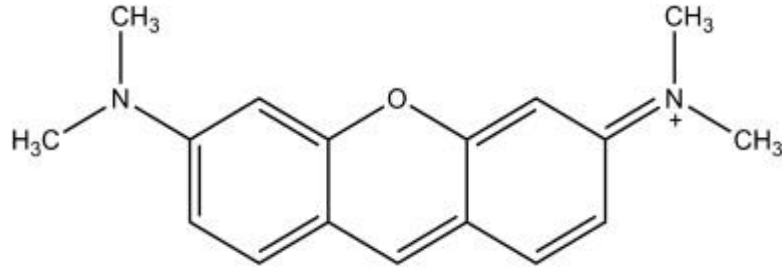
Grafen oksit tabakalarının yüzeyleri sulu ortamlarda negatif yüklü olduğundan tabakalar arasında meydana gelen elektrostatik itme kuvvetleri ile uzun süre kararlı kalabilmektedir (Wang *et al.* 2011). Grafen oksit keşfedildiğinden beri en önemli çalışma alanlarından biri olmuştur. Sıra dışı özelliklerinden dolayı pek çok uygulamada kullanılmaktadır. Örneğin; elektronik aletler (Petersen *et al.* 2012), güneş pilleri (Narayanan *et al.* 2012), sensörler (Balapanuru *et al.* 2010), adsorpsiyon (Ramesha *et al.* 2011), Li-ion bataryalar (Zhu *et al.* 2011), süper kapasitörler (Zhang *et al.* 2012) ve hidrojen depolama (Metin *et al.* 2012) gibi pek çok alanda kullanılmaktadır. Yapısal olarak ana düzlemde hidroksil ve epoksi grupları, kenarlarda ise karboksil grupları bulunmaktadır (Dreyer *et al.* 2010). Grafen oksitin temsili yapısı Şekil 1.4'te verilmiştir.



Şekil 1.4. Grafen oksitin yapısı

Grafen oksit sahip olduğu fonksiyonel gruplarından dolayı kolaylıkla modifiye edilebilir olması önemli bir özelliğidir. Bu nedenle grafen oksit tabanlı kompozit malzemeler rahatlıkla üretilmektedir. Su içinde grafen oksit çekici bir yüzey oluşturduğundan organik, inorganik ve biyomeküller grafen oksit yüzeyine adsorbe olmaktadır (Xu *et al.* 2009). Atık sulardan boyar maddelerin ayrılması ve enzim gibi biyo materyallerin grafen oksit yüzeyine herhangi bir yüzey modifikasyonu yapmadan immobilize edilmeleri örnek olarak verilebilir. Yani grafen oksit tabakaları fonksiyonel moleküller için bir platform olarak kullanılabilir.

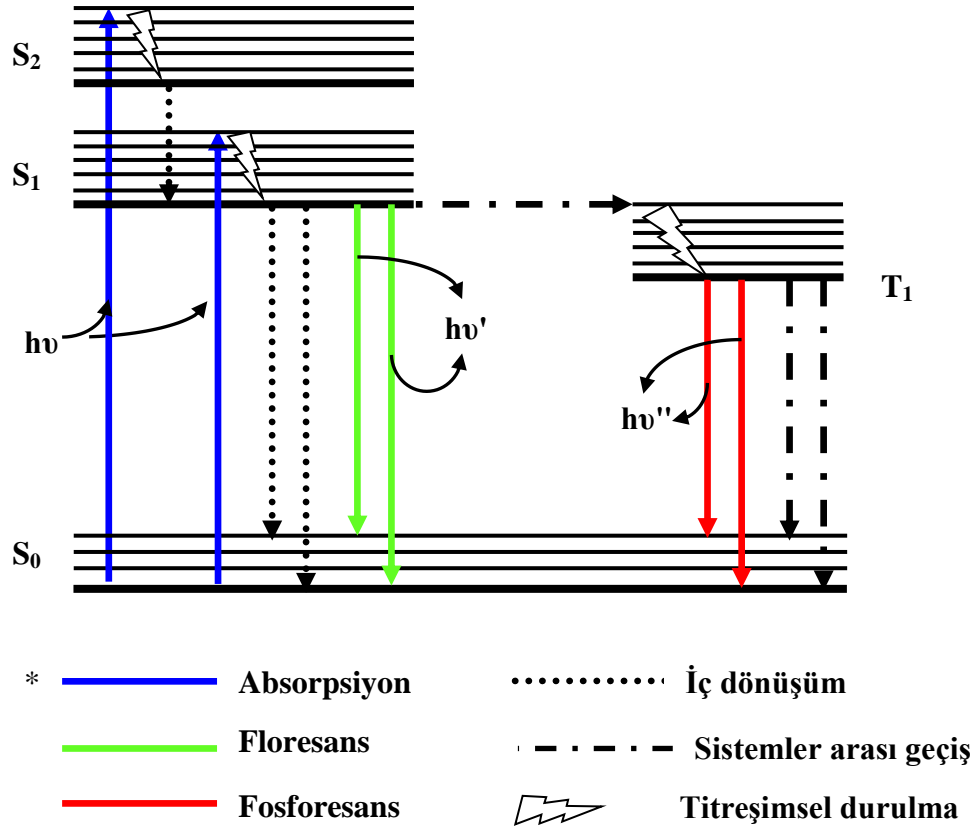
Son yıllarda dye bileşikleri moleküler seviyede düzenlenmelerinin kolaylıkla kontrol edilebilmesi ve ucuz olması nedeniyle, elektronik ve optoelektronik cihazlarda fotofonksiyonel organik materyal olarak önemli bir yer tutmaktadırlar. Dye bileşikleri, görünür bölgede yüksek absorpsiyon şiddetine sahiptirler. Optik ve elektriksel özelliklerinin kolaylıkla istenilen yönde ayarlanabilir olması, endüstriyel amaçlı kullanımı için önemli bir avantaj sağlamaktadır. Ayrıca farklı özelliklere sahip dye bileşiklerinin çokluğu optik cihaz tasarımlarında ve elektronik cihazlarda devre elemanı olarak kullanımında alternatifleri artırmaktadır. Dye bileşikleri lazer kaynağı olarak kullanılmaktadır. Dye bileşiklerinin kullanıldığı bu sistemler “dye lazer” olarak adlandırılmaktadır. Bu çalışmada dye bileşiği olarak Pyronin Y (PyY) kullanılmıştır. PyY ksanten türevi bir bileşik olup düzlemsel yapıda katyonik bir boyar maddedir (Şekil 1.5).



Şekil 1.5. Pyronin Y'nin moleküler yapısı

PyY floresans özelliğine sahip olmasından dolayı dye lazerlerde elektromanyetik ışımının dalga boyunu ayarlama kullanılabilmektedir. Bulunduğu çevre şartlarına oldukça hassas olmaları nedeniyle protein işaretlemeye hücre organeli olarak kullanılmaktadır (Meral 2004).

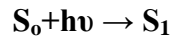
Bu çalışmada kullanılacak PyY molekülü fotoaktif bir materyal olduğundan dolayı bunun elektromanyetik radyasyonla etkileşmesi ve neticesinde meydana gelecek olayların anlaşılabilmesi için Jablonski tarafından önerilen diyagramın anlaşılması önem arz etmektedir (Şekil 1.6). Jablonski diyagramı bir molekülde uyarılmalar ve bu uyarılmaların hangi yollarla sonlanabileceğini gösteren bir diyagramdır.



Şekil 1.6. Jablonski diyagramı (Meral 2004)

Jablonski diyagramına göre genellikle karşılaşılan prosesler şöyledir;

Absorpsiyon: Singlet temel halden singlet uyarılmış hale olan bir elektronik geçiştir. Bu geçiş, spin bakımından müsadeli bir geçiştir. Bu basamak genel olarak,



denklemleriyle ifade edilebilir. Burada S_0 singlet temel hali, S_1 birinci singlet uyarılmış hali ve $h\nu$ ise uyarma enerjisini temsil etmektedir. Yaklaşık 10^{-15} saniyede gerçekleşen oldukça hızlı bir prosesdir.

Floresans: Singlet uyarılmış halde bulunan bir sistemin enerjisini ışığa yaparak kaybetmesi neticesinde singlet temel hale geçmesi olayıdır. Floresans,

$$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu'$$

şeklindeki bir denklemlle gösterilebilir. Burada $h\nu'$ sistem singlet temel hale dönerken dışarıya ışımaya olarak verdiği enerji olup bu enerjinin büyüklüğü aynı sistemi uyarmak için kullanılan uyarılma enerjisinden küçüktür. Bu durum $h\nu' < h\nu$ şeklinde ifade edilebilir. Floresans olayı absorpsiyon olayına göre daha yavaş süreli olup yaklaşık 10^{-10} - 10^{-7} saniyelik bir zaman aralığında gerçekleşir.

Fosforesans: Burada sistem triplet uyarılmış halden singlet temel hale ışımalı bir şekilde geçer. Bu geçiş esnasında elektronun spininde bir değişiklik olmaktadır. Bu olay fotofiziksel olarak yasaklı bir geçiş olmakla birlikte, triplet-singlet emisyon basamağı olarak da adlandırılabilir. Fosforesans olayı denklemlle,

$$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu''$$

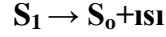
şeklinde gösterilir. Burada fosforesans enerji bakımından floresanstan daha düşük enerjili olduğundan enerji bakımından $h\nu'' < h\nu' < h\nu$ şeklinde bir sıralama yapılabilir. Uyarılmış triplet enerji seviyeleri genellikle singlet uyarılmış haller üzerinden oluşmaktadır. Zaman bakımından fosforesans, floresanstan daha uzun süreli olup, yaklaşık olarak 10^{-6} -1 saniye zaman aralığında gerçekleşmektedir.

İç dönüşüm: Çoğunlukla uyarılmış elektronik enerji seviyelerinin ($S_2 \rightarrow S_1$) titreşim enerji seviyeleri arasında gerçekleşir. Bu durum bir denklemlle,

$$S_2 \rightarrow S_1 + ısı$$

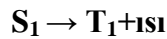
şeklinde ifade edilir. Genel olarak bu olay aynı elektronik haller arasında ışımasız bir enerji kaybı olarak tanımlanabilir. Bu olay relaksasyon basamağı olarak da adlandırılabilir. İç dönüşüm olayı zaman bakımından genelde 10^{-11} - 10^{-9} saniyelik bir zaman aralığında gerçekleşir. İç dönüşüm olayı eğer elektronun transfer olacağı

elektronik enerji seviyeleri birbirine yakınsa ya da bu enerji seviyelerinin titreşim enerji seviyeleri çakışyorsa gerçekleşir. Bazen de Şekil 1.6'da gösterildiği gibi sistem singlet uyarılmış halden (S_1) singlet temel hale (S_0) ışımaz geçebilir. Bu elektronik haller arasındaki geçiş de iç dönüşüm olarak isimlendirilir. Bu prosesin denklemi,

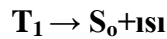


şeklindedir. Sistem temel hale geçerken sahip olduğu enerjiyi moleküler çarpışmalarla ısı olarak kaybeder. Fakat bu şekilde bir ısı transferi, sistemde büyük oranda sıcaklık artışına neden olmaz, sadece moleküllerin kinetik enerjilerinde bir artışa neden olur.

Sistemler arası geçiş: Bu proses ışımaz olarak gerçekleşir ve gerçekte spin bakımından yasaklanmış bir geçiş şeklidir. Çünkü sistem singlet uyarılmış halden (S_1) triplet uyarılmış hale (T_1) geçerken elektronun spini değişmektedir. Bu prosesin gerçekleşmesinde moleküler yapının etkisinin önemi büyüktür. Bununla birlikte moleküler yapıda bulunan ağır metallerde triplet hale geçişi kolaylaştırmaktadır. Özellikle inorganik bileşikler yapılarında ağır metalleri kompleks halinde bulundurlar. Bu da triplet uyarılmış halin oluşmasını tetiklemektedir. Bu proses denklemi,



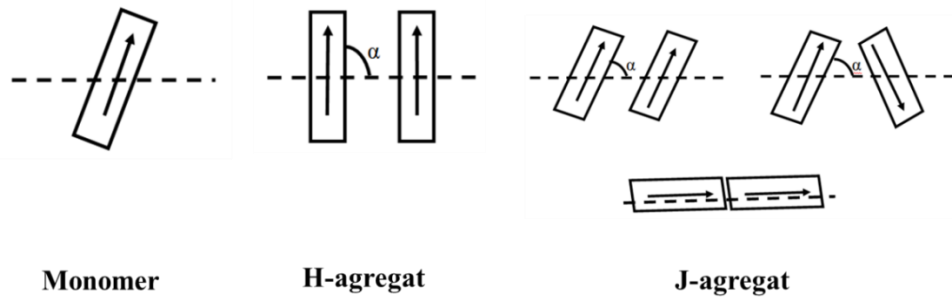
şeklinde gösterilir. Bir diğer sistemler arası geçiş olayı ise triplet uyarılmış halden (T_1) singlet temel hale (S_0) olan geçiştir. Bu olayın denklemi



şeklindedir. Bu basamağın gerçekleşme ihtimali diğer $S_1 \rightarrow T_1$ geçiş basamağına kıyasla çok daha düşüktür. Bu durumda sistem genellikle ışımaz elektronik bir geçiş olan fosforesansı tercih edecektir. Zaman bakımından sistemler arası geçiş 10^{-10} - 10^{-8} saniye aralığında gerçekleşir (Lakowicz 1983).

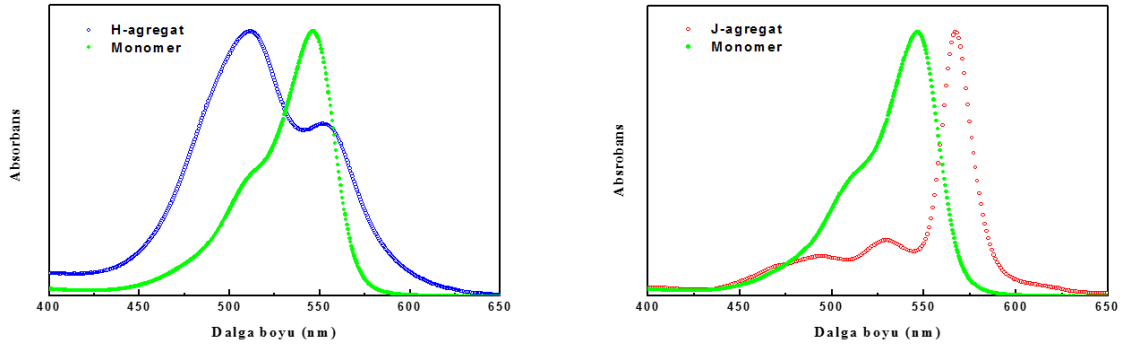
1.2. Moleküler Agregatlar

Dye bileşiklerinin belirli sayılarda bir düzende veya rastgele bir araya gelmesiyle serbest hallerine göre (monomerik formuna göre) özelliklerinin tamamen farklı olduğu moleküler agregat yapılar meydana gelmektedir. Agregat yapıların oluşmasında etkin olan kuvvetler elektrostatik etkileşmeler, hidrojen bağı ve hidrofobik etkileşmeler sayılabilmektedir. Agregat yapıların oluşmasında dye konsantrasyonunun etkisi oldukça büyük olup artan dye konsantrasyonu ile moleküler agregatların oluşma ihtimalinin arttığı belirtilmiştir. Ayrıca dye moleküllerinin agregat yapı oluşturma eğilimleri moleküler yapı, pH, iyonik güç, konsantrasyon, çözelti polaritesi, elektrolit ve sıcaklık parametreleri gibi misel, mikroemülsiyon ve kolloidal yapıların varlığına bağlı olarak daha favoriler olarak gerçekleşebilir (Mishra *et al.* 2000). Agregat yapıda moleküller arasındaki etkileşimler atomların elektrik özelliklerinden kaynaklanmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı dye moleküller sıvı içerisinde kendiliğinden bir araya gelerek agregat yapıları oluşturmaktadırlar. Oluşan agregat yapılar optik özellikleri bakımından hem bir birinden hem de agregasyona uğramamış yani monomerik formdan absorpsiyon ve floresans spektroskopisi tekniğiyle kolaylıkla ayrılmaktadır. Dye molekülleri için oluşacak agregat yapılar H-tipi ve J-tipi agregatlar olmak üzere iki tanedir. Agregatların farklılığı dye moleküllerinin agregat zinciri üzerindeki yönelmelerinden kaynaklanmaktadır. H-agregat yapıda, agregat hücrelerinde monomerik dye molekülleri birbirlerine göre paralel olacak şekilde agregat ekseninde dizilmektedir. J-agregatta ise H-agregat yapıdan farklı olarak dye molekülleri agregat ekseninde baş-kuyruk şeklinde düzenlenmektedir. Bu durum temsili olarak Şekil 1.7’de gösterilmiştir.



Şekil 1.7. Monomer, H-agregat ve J-agregat yapıların agregat ekseninde temsili gösterimleri

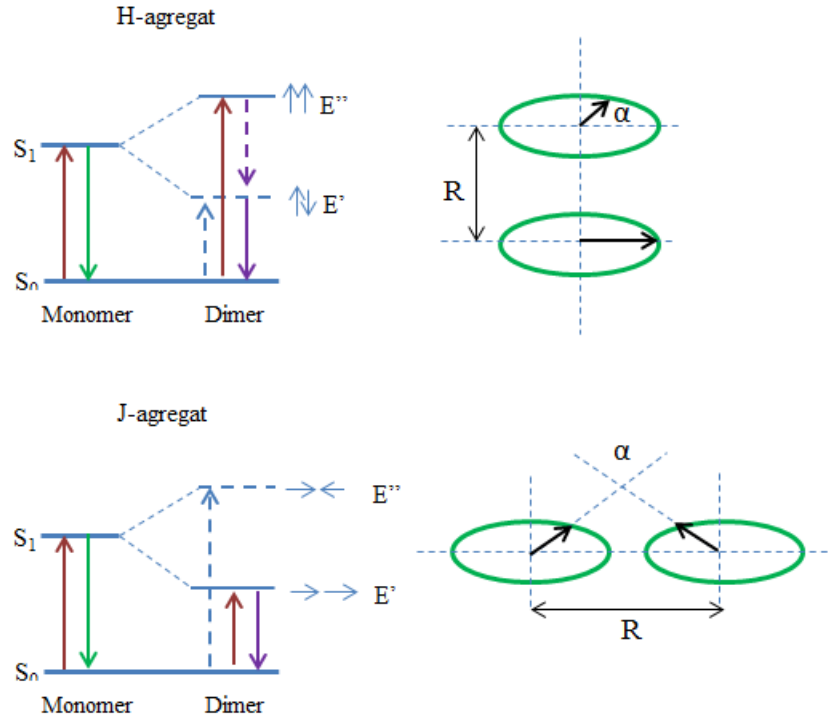
Şekil 1.7’de verilen gösterimde α açısı dye monomerlerinin agregat eksenine yaptığı açıyı göstermektedir. Spesifik olarak bu açının alacağı değere göre agregat yapının ismi değişmektedir. Eğer, $\alpha > 54,7^\circ$ ise bu H-agregat yapının bir göstergesi iken $\alpha < 54,7^\circ$ ise bu J-agregat yapının oluştuğunu söyler (McRea and Kahsa 1963). Agregat yapılarıdaki dye monomerlerinin geçiş dipol momentlerinin etkileşmesi neticesinde fotofiziksel özellikleri monomer yapıya göre oldukça farklılık göstermektedir. Bu bağlamda moleküler agregatların absorpsiyon bandlarının monomer bandına kıyasla kırmızıya kayması J-agregat yapının, maviye kayması ise H-agregat yapının oluştuğunu ifade eder. Agregat yapıları için absorpsiyon spektrumunda gözlenecek farklılıklar temsili olarak Şekil 1.8’de gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Monomer , H-agregat ve J-agregatın temsili absorpsiyon spektrumu (Meral 2004)

Şekil 1.8 dikkate alındığında monomere göre yüksek enerjili bölgeye kaymış ve oldukça geniş absorpsiyon bandı H-tipi agregasyonu gösterirken bunun aksine monomere göre daha düşük enerjili bölgeye kaymış ve oldukça keskin bir bandın varlığı J-tipi bir agregasyonu göstermektedir. Ayrıca H-agregatlar floresans özellik göstermezken J-agregatların güçlü floresans özelliği vardır. Bu nedenle herhangi bir sistemde H-agregat yapının oluşması floresans özelliği azaltırken aynı zamanda türlerin floresans kuantum verimi ve yaşam ömürlerini de azaltmaktadır. Agregat yapılarının oluşmasıyla absorpsiyon spektrumlarında gözlenen değişiklikler ve bu yapıların floresans özellikleri moleküler eksiton teorisiyle açıklanmaktadır (Mishra *et al.* 2000). Moleküler eksiton teorisine göre agregat yapıda dye monomerlerinin geçiş dipol momentlerinin

etkileşmesine bağlı olarak uyarılmış halin enerji seviyesi farklı enerji seviyelerine yarılr. Agregat yapılarının enerji diyagramı Şekil 1.9’da gösterilmektedir.



Şekil 1.9. Moleküler dimerlerin enerji diyagramları ve yapıları (Acar 2013).

*Kesikli çizgiyle gösterilen elektronik geçişler, müsaadesiz elektronik geçişlerdir.

Şekil 1.9’da verilen enerji diyagramında J-agregat ve H-agregatın uyarılmış enerji seviyeleri kuantum mekaniksel olarak monomerin enerji seviyesine göre farklı iki enerji seviyesine yarılmıştır. Elektromanyetik radyasyonun absorpsiyonu sonucunda moleküllerin geçiş dipol momentlerinde bir değişim meydana gelmektedir. H-agregat yapıda geçiş dipol momentleri simetrik ve asimetric olarak yönelmektedir. Asimetric olarak düzenlenen geçiş dipol momentlerindeki toplam değişim sıfır olacağından temel halden bu uyarılmış hale geçiş fotofiziksel olarak izinsiz bir geçiştir. Simetrik durumda geçiş dipol momentlerindeki değişim sıfırdan farklı olduğundan bu geçiş iznilidir ve bu geçişin enerjisi monomere göre daha yüksektir. Bu nedenle H-agregatların absorpsiyon spektrumları monomere göre daha kısa dalga boylu bölge kaymıştır (Şekil 1.8). Uyarılmış halden temel hale elektronik geçişler uyarılmış halin en düşük enerji

seviyesinden gerçekleşeceğinden uyarılmış haldeki molekül titreşimsel durulma prosesiyle uyarılmış halin en düşük enerji seviyesine gelir. Bu enerji seviyesinden temel hale geçişler dipol momentlerdeki değişimin sıfır olmasından dolayı yasaklı olduğundan sistem ışımsız bir geçiş ile temel hale döner. Bu nedenle bu tip agregatların (H-agregatlar) bazı özel şartlar haricinde floresans özellikleri yoktur.

J-agregat sistemlerinde ise monomer molekülünün baş kısmı diğerinin kuyruk kısmına gelecek şekilde düzenlenirler. J-agregatların uyarılmış enerji seviyeleri de iki farklı enerji seviyesine yarılr ve buradaki izinli elektronik geçiş dipol momentlerinin toplamının sıfırdan farklı olduğu yani monomere göre daha düşük enerjili seviyeden gerçekleşir. Bunun sonucu olarak J-agregatların absorpsiyon bandı monomere göre daha uzun dalga boylu bölgeye kayar. Bu enerji seviyesinden elektronik geçişler izinli olduğundan J-agregatlar floresans özellik gösterirler. Işımalı geçişlerin olduğu J-agregatlar yüksek floresans kuantum verimine sahiptir (Kasha *et al.* 1965).

Grafitik materyaller ve bunların kompozit yapılarının hazırlanması ve karakterizasyonu son yıllarda oldukça popüler çalışma alanı oluşturmuştur. Bu amaç doğrultusunda farklı [GO]/[dye] oranında çözelti ortamında uzun süre kararlı GO-PyY kompozitleri hazırlandı ve spektroskopik teknikler yardımıyla karakterize edildi. Ayrıca GO etrafındaki çekici alan kullanılarak PyY moleküllerinin düşük konsantrasyonlarda agregat yapılarının oluşturulmasında bir platform olarak kullanılıp kullanılmayacağı incelendi.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

Katyonik dye bileşiği olan Pyronin B (PyB) ve Pyronin Y (PyY) ile negatif yüklü kolloidal silika arasındaki elektrostatik etkileşimler moleküler absorpsiyon ve durgun hal floresans spektroskopisi ile incelenmiştir. Her iki boyar maddenin de kolloidal silika ile etkileşimiyle absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında önemli derecede değişiklikler gösterdiği ifade edilmiştir. Kolloidal silikanın konsatrasyonu sabit tutularak dye konsantrasyonu arttırıldığında her iki dye bileşiğinin absorpsiyon spektrumlarında daha yüksek enerjili bölgede yeni bantların oluştuğu rapor edilmiştir. Yüksek enerjili bölgede gözlenen bu absorpsiyon bantlarının PyY ve PyB bileşiklerinin kolloidal silika ortamında H-agregat yapısına ait olduğu belirtilmiştir. Elde edilen fotofiziksel sonuçlar eksiton teorisi ve monomer-dimer dengesi kullanılarak analiz edilmiştir (Arık and Onganer 2003).

Bu çalışmada farklı organik çözücülerdeki grafen oksitin dispersiyonları incelenmiştir. Bu amaçla grafit oksitin N,N-dimetilformamid (DMF), N-metil-2-pirolidin (NMP), tetrahidrofuran (THF) ve etilen glikol içinde dispersiyonları hazırlanmıştır. Bütün bu çözücülerde grafit oksitin tek tabaka grafen oksite dönüştürülmesi sonikasyonla yapılmıştır. Elde edilen grafen oksit dispersiyonları bütün çözücülerde uzun süre kararlı kaldığı ve grafen oksit tabakalarının büyüklüğünün nanometreden mikrometreye kadar değiştii ifade edilmiştir. Bu boyutların su içindeki grafen oksitin dispersiyonunun boyutları ile benzer olduğu belirtilmiştir. Grafen oksitin bu davranışı değişik uygulamalar için grafen tabanlı materyallerin kolay bir şekilde kullanılmasını öngörmüştür (Paredes *et al.* 2008).

Bu çalışmada, katyonik 5,10,15,20-tetrakis(1-metil-4-piridinio) porfirin (TMPyP) kompleksi ile kimyasal olarak dönüştürülmüş negatif yüklü grafen (CCG) tabakaları her iki bileşeninde bulunduğu seyreltilmiş sulu ortamda kolayca hazırlanmıştır. Bu işlemde porfirinin Soret bandının CCG ile TMPyP'nin π - π ve elektrostatik etkileşimler nedeniyle 421 nm'den 458 nm'ye (37 nm) büyük bir batokromik kayma yaptığı gözlemlenmiştir. Ayrıca TMPyP ve Cd²⁺ arasındaki reaksiyonun uygun şartlar altında

CCG sayesinde 20 saatten 8 dakikaya hızlandığı belirlenmiştir. Bu çalışma ile sulu ortam içinde Cd^{2+} iyonlarının hızlı ve seçici olarak belirlenmesi için TMPyP ve CCG kullanılmıştır. (Xu *et al.* 2009).

Bu çalışmada grafen oksit sentezlemek için yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Grafen oksit sentezi için en yaygın yöntem olan Hummers yönteminden farklı olarak bu çalışmada grafen oksitin sentezlenmesinde $NaNO_3$ çıkarılması, $KMnO_4$ 'ün artırılması ve H_2SO_4/H_3PO_4 karışımının 9:1 oranında kullanılmasıyla yapılan reaksiyonun grafitin oksidasyon prosesinin etkinliğinin arttırdığı bulunmuştur. Geliştirilen bu metot, Hummers ya da ilave $KMnO_4$ kullanılan modifiye Hummers metodu ile kıyaslandığında oksitlenmiş hidrofilik grafen materyalinin miktarını büyük oranda artırdığı belirlenmiştir. Yeni geliştirilen bu metotla üretilen grafen oksitin Hummers metoduna göre daha fazla oksitlenmesine rağmen, her iki yönteme göre üretilen grafen oksitin aynı kapta hidrazinle indirgenmesiyle elde edilen materyallerin eşit elektriksel iletkenliğe sahip olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca Hummers yönteminin aksine, yeni yöntemle grafen oksit sentezlenirken zehirli gaz çıkışının gözlenmediği ve sıcaklıkla kolay bir şekilde kontrol edilebildiği ifade edilmiştir. Bu yöntem ile geniş ölçekli grafen oksit tabakalarının üretilebileceği belirtilmiştir (Marcano *et al.* 2010).

Bu çalışmada, geniş bir yüzey alanına ve birçok fonksiyonel gruba sahip olan grafen oksit enzim immobilizasyonu için bir substrat olarak kullanılmıştır. Grafen oksit tabakaları üzerine enzim immobilizasyonu herhangi bir bağlayıcı madde ve yüzey modifikasyonu gerektirmeksizin başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Atomik olarak düz grafen oksit yüzeyine enzim immobilizasyonu AFM ile kolaylıkla gözlemlenmiştir. İmmobilize edilen enzimin AFM görüntüleri ve katalitik aktivitesi sonuçları bir araya getirildiğinde, immobilize edilen enzimin yapısı grafen oksitin fonksiyonel grupları ile enzim arasındaki etkileşimi belirlediğini göstermiştir. Bu etkileşimin enzim immobilizasyonunun katalitik performansını kontrol ettiği ifade edilmiştir. Enzim aktivitesinin substrat yüzeyine depolanan enzim miktarından etkilenmediği belirtilmiştir. AFM görüntüleri ve enzim aktivitesi deneyleri enzimin uygun biçimde

immobilize edilmesiyle katalitik performansının arttığı rapor edilmiştir (Zhang *et al.* 2010).

Bu çalışmada grafen oksit, katyonik organik moleküller veya metal katyonlar ile iyon değişimini mümkün kılan iyonlaşabilen karboksil gruplarından dolayı zayıf asit katyon değiştirici reçine olarak düşünülebileceği belirtilmiştir. Bu amaçla pozitif yüklü 4-(1-pirenil-vinil)-N-bütülpiridinyum bromür (PNPB) grafen oksit ile sulu ortamda etkileştirilmiştir. Öncelikle grafen oksitin karboksil protonları Na^+ iyonlarıyla yer değiştirilmiş ve daha sonra katyonik PNPB ile negatif yüklü grafen oksit etkileşmesiyle PNP^+GO^- yapısı oluşturulmuştur. Elektrostatik etkileşimin yansısı PNP^{++} 'nin grafen oksit ile π - π etkileşimi içerisinde olduğu belirtilmiştir. Elde edilen PNP^+GO^- kompleks yapısında PNP^+ ve grafen oksit arasındaki güçlü yük transferinden dolayı dye bileşiğinin floresans özelliği sönmüştür. Ayrıca PNP^+GO^- kompleksi pozitif ve negatif yüklü surfaktanlarla etkileştirilerek floresans özelliği üzerine etkisi incelenmiştir. Bu amaçla negatif yüklü olarak sodyum dodesilbenzolsülfonat (SDBS) ve sodyum dodesilsülfonat (SDS) pozitif yüklü olarak ise heksadesiltrimetilamonyum bromür (HDTA) ve tetrabütülamonyum iyodür (TBA) kullanılmıştır. Bunların yanısıra, PNP^+GO^- kompleksi DNA, RNA, protein ve mono/polisakkaritler ile etkileşimi floresans spektroskopisi yardımıyla takip edilerek bu türler için seçici olup olmadığı incelenmiştir. DNA ile etkileşme neticesinde floresans şiddetinin çok arttığı rapor edilmiştir. Floresans şiddetinin DNA miktarıyla doğru orantılı olarak değiştiği belirlenmiştir (Balapanuru *et al.* 2010).

Pyronin Y dye bileşiğinin kil içeren dispersiyonlardaki fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan sulu ortamda yüksek dye konsantrasyonlarında gözlenen agregasyonun doğal bentonit içeren dispersiyonlarda daha düşük dye konsantrasyonlarında yoğun bir şekilde oluştuğu rapor edilmiştir. Oluşan agregasyonun H-tipi olduğu spektroskopik sonuçlardan anlaşılmıştır. Ayrıca H-agregatların oluşumu, PyY bileşiğinin kil yüzeyinde bölgesel adsorpsiyonu sonucu gerçekleştiği belirtilmiştir. Floresans özelliği olmayan H-agregatların oluşması PyY'nin kuantum veriminde ve floresans yaşam ömründe azalmaya sebep olduğu belirlenmiştir (Meral vd 2011).

Bu çalışmada, eksfole edilmiş grafen oksit (EGO) ve indirgenmiş grafen oksit (rGO) sulu çözeltiler Orange G, Rodamin B, Metil Violet, Metilen mavisi gibi anyonik ve kationik dye bileşiklerini adsorbe etmek için kullanmıştır. Sulu çözeltilerde negatif yük yoğunluğuna sahip olan EGO kationik boyalar için etkili bir adsorpsiyon gösterirken anyonik boyalar için adsorpsiyon yok denecek kadar az olduğu ifade edilmiştir. Ancak, daha geniş bir yüzey alanına sahip rGO'nun anyonik boyalar için iyi bir adsorbent olduğu belirtilmiştir. Adsorpsiyon olayları absorpsiyon spektroskopisi tekniğiyle takip edilmiştir. Elde edilen datalarla adsorpsiyon izotermi belirlenmiş ve kinetik parametreler hesaplanmıştır. EGO ve rGO ile boyar maddeler arasındaki etkileşim hakkında Raman ve FT-IR spektroskopisiyle bazı bilgiler elde edilmiştir. Sonuçta, rGO'nun anyonik dye bileşikleri için ve EGO'nun da kationikler için iyi bir adsorbent olduğu gösterilmiştir. EGO'nun kationik dye bileşiklerini giderme etkinliği yaklaşık %95 iken anyonik boyalar için yok denecek kadar az olduğu bulunmuştur. Bu etkinliğin EGO ve adsorbat arasındaki etkileşime bağlı olduğu belirtilmiştir. rGO'nun anyonik dye bileşiklerini giderme etkinliği %95 iken kationik boyalar için ise %50 olduğu bulunmuştur. FT-IR ve Raman verileri ışığında dye bileşikleri ile adsorbentler arasındaki etkileşiminde elektrostatik ve Van der Waals kuvvetlerinin etkin olduğu belirtilmiştir (Ramesha *et al.* 2011).

NH₂ ve SO₃ fonksiyonel gruplarını içeren bir diazo dye bileşiği olan Kongo Kırmızısı ile grafit oksit arasındaki etkileşim UV-Vis, FTIR, kapiler elektroforez ve potansiyometrik metodlar kullanılarak incelenmiştir. UV-Vis çalışmaları çözeltilerin sonikasyon süresine bağlı olan bir renk serisi oluşturduğu belirtilmiştir. Sonikasyondan sonra Kongo Kırmızısının grafit oksitin yüzeyindeki fonksiyonel gruplara bağlanarak protonları çıkardığı tespit edilmiştir. Grafit oksit tabakaları ve Kongo Kırmızısı arasındaki etkileşim tek tabakalı grafit oksitin sulu dispersiyonlarında kararlı olmasını sağladığı belirtilmiştir. UV-Vis ve FTIR ile elde edilen veriler ışığında grafit oksit ve Kongo Kırmızısının karıştırma süresi boyunca etkileşime girdiği gözlemlenmiştir. Sonikasyondan önce herhangi bir etkileşim meydana gelmezken, sonikasyondan sonra çözelti içinde renk değişimleri meydana gelmiştir. Ayrıca bu etkileşim UV-Vis

spektumlarında açık bir şekilde görülmüştür. Bu etkileşime ait verilerden grafit oksitin reaktifliği ve yapısı hakkında bilgiler elde edilmiştir (Barkauskas *et al.* 2011).

Bu çalışmada Rodamin 6G (R6G) ve dopamin (DA) moleküllerinin kimyasal olarak homojen olan grafen oksit (GO) yüzeyine yarışmalı adsorpsiyon-desorpsiyon özellikleri incelenmiştir. R6G ve DA bileşiklerinin geleneksel Langmuir adsorpsiyon davranışlarına bakılarak GO yüzeyine hızlı bir şekilde adsorbe olduğu belirtilmiştir. FTIR analizi hem R6G hem de DA moleküllerinin GO yüzeyinin oksitlenmiş hidrofilik bölgelerinden adsorbe edildiğini göstermiştir. R6G ve DA bileşikleri karışımdan adsorbe edildiği zaman GO tabakalarının oksijen içeren grupları etrafından yarışmalı adsorpsiyon gözlenmiştir. Ayrıca çözeltideki GO yüzeyinden R6G moleküllerinin kısmen desorpsiyona uğradığı ifade edilmiştir. R6G moleküllerinin desorpsiyonu çözeltideki floresans değişimi ile takip edilmiştir. GO-dye komplekslerinin farklı kuvvetlerde bağlanmasıyla meydana gelen yarışmalı adsorpsiyonun duyarlı ve seçici kolorimetrik biyosensör geliştirilmesi için kullanılabileceği belirtilmiştir. Her iki bileşimde GO ile zayıf moleküller arası etkileşimlerle kompleksleştiği belirtilmiştir. Ancak dopamin moleküllerinin GO yüzeyine daha çok ilgili olduğu belirtilmiştir. Bu farkın DA bileşeninin R6G-GO kompleksi içerisine ilave edildiği zaman DA bileşeninin R6G molekülleri ile yer değiştirerek güçlü bir şekilde GO yüzeylerine adsorbe edilmesi ile meydana geldiği ifade edilmiştir. Böyle bir işlem serbest R6G bileşenlerinin karakteristik floresansındaki ani bir artışla anlaşılmıştır. GO tabakaları yüzeyindeki yarışmalı adsorpsiyon olayının floresans tabanlı sensör uygulamasıyla DA miktarını belirlemek için kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Ren *et al.* 2014).

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Kullanılan Alet ve Cihazlar

Deneysel çalışmaları esnasında kullanılan aletler ve cihazlar aşağıda verilmiştir.

Spektrofluorofotometre :

Durağan hal : Shimadzu RF-5301 PC Spektrofluorofotometre
Zamana bağlı : LaserStrobe Model TN-3 Lifetime Florometre (Photon Technology International (PTI))

Spektrofotometre : Perkin Elmer Spektrofotometre (Lambda 35 Model)

TEM : JEOL 2100 TEM (200 kV)

AFM : Nanomagnetics

SEM : Zeiss EVO40

Raman spektroskopisi : Melles Griot

EDX : Zeiss EVO40

FTIR : Perkin–Elmer Spectrum-1 spektrometre

TGA : STA449C Jupiter (Netzsch)

Otomatik Pipetler : Eppendorf

Saf Su Cihazı : GFL 2002

Spincoater : El yapımı

Ultrasonik karıştırıcı : Bandelin Sonorex

3.2. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Deneysel çalışmalarda Sigma-Aldrich[®] firmasından temin edilen Pyronin Y (PyY) (302,8 g/mol), kuantum verimi için referans olarak kullanılan Rodamin 101, Potasyum permanganat (KMnO₄), Hidrojen peroksit (H₂O₂, %30), Sodyum nitrat (NaNO₃), Sülfürik asit (H₂SO₄, %98), Etanol kullanılmıştır. Alfa Aesar[®] firmasından temin edilen doğal grafit tabakaları (ortalama parçacık boyutu 325 mesh) grafen oksit sentezi için kullanıldı. Yukarıda belirtilen kimyasallar herhangi bir ön işleme tabi tutulmaksızın kullanılmıştır.

3.3. Numunelerin Hazırlanması

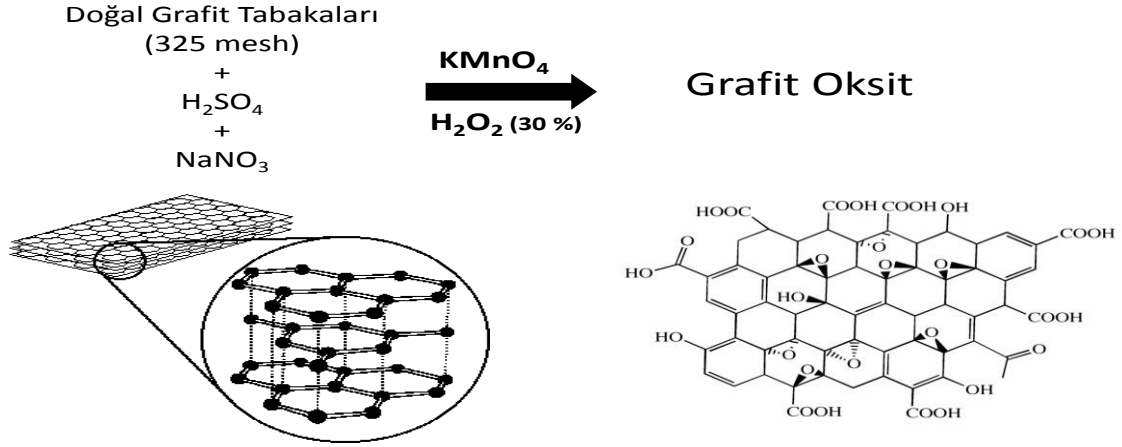
3.3.1. Grafen oksit çözeltilisinin hazırlanması

Çalışmada kullanılacak grafen oksit öncelikle literatürde var olan modifiye Hummers metoduna göre sentezlendi daha sonra grafen oksitin stok dispersiyonu hazırlandı.

3.3.1.a Grafen oksitin sentezi

1 gr grafit ve 1 gr NaNO₃ alınarak 50 ml %98'lik H₂SO₄'de manyetik karıştırıcı yardımıyla uygun bir kap içerisinde karıştırılarak çözüldü. Bu işleme belirli bir süre devam ettikten sonra sistem buz banyosuyla 3°C'ye kadar soğutuldu. Sıcaklık 3°C'ye ulaştığında 6 gr KMnO₄ azar azar eklendi ve yarım saat buz banyosunda karıştırıldı. Daha sonra sistemin sıcaklığı 35°C'ye getirildi ve 3 saat boyunca bu sıcaklıkta karışması sağlandı. Karışım buz banyosuna transfer edilerek 50 ml saf su damla damla ilave edildi ve yarım saat daha karıştırıldı. Sisteme 100 ml daha su eklendi ve 10 dakika sonra %35'lik H₂O₂'den 6 ml damla damla ilave edildi. Sarı renkte bir karışım elde edildi ve bir süre daha karıştırmaya devam edildi. Elde edilen bu karışım vakum altında

süzüldü ve 3 kez 50 ml ılık saf suyla yıkandı, süzgeç kağıdında kalan madde fırında 80°C’de dikkatlice kurutuldu. Böylece grafit oksit elde edildi. Belirtilen bu basamaklar şematik olarak Şekil 3.1’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Grafit oksit sentezinin şematik gösterimi

3.3.1.b. Grafen oksitin stok çözeltisinin hazırlanması

Modifiye Hummers metodu ile sentezlenen grafit oksitten saf su içerisinde ortalama konsantrasyonu 1,0 mg/mL olacak şekilde alınarak ultrasonik su banyosunda 3 saat boyunca eksfolye edildi (tabakalarına ayrıldı). Bu süre sonunda grafen oksit elde edilmiş oldu. Grafit oksitle grafen arasındaki tek farkın tabaka sayısı olduğu bilinmektedir. Bu işlem birkaç kez tekrarlanarak grafit oksitin iyice tabakalarına ayrılması sağlandı. Daha sonra bu çözelti belli bir süre (2-5 gün) oda sıcaklığında bırakıldı. Bu süre zarfında daha büyük ve suda çözünmeyen grafen oksit tabakaları yerçekimi kuvvetiyle çökmesi sağlandı. Çöken grafen oksitler dekantasyonla dikkatli bir şekilde çözüldü. Elde edilen stok grafen oksit dispersiyonunun aylarca homojen ve kararlı kaldığı gözlemlendi. Bu şekilde elde edilen dispersiyonda grafen oksit konsantrasyonunun 0,85 mg/mL olduğu bulundu. Daha sonra farklı konsantrasyonlarda grafen oksit çözeltileri hazırlamak için bu stok dispersiyon seyreltilerek kullanıldı.

3.3.2. Grafen oksit/Pyronin Y (GO-PyY) kompozitlerinin hazırlanması

Çalışmalarda kullanılacak PyY bileşiğinin öncelikle stok çözeltisi hazırlandı. Bunun için etanol içinde konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-3}$ M olan PyY çözeltisi hazırlandı. Daha sonra PyY stok çözeltisinden belli hacimlerde alınarak argon gazı ile çözücü uçuruldu. Son olarak ise PyY'nin üzerine farklı miktarlarda grafen oksit içeren dispersiyonlardan 5,0 mL alınarak ilave edildi. Böylece istenilen konsantrasyonda GO-PyY kompozitleri hazırlanmış oldu.

3.4. Kuantum Veriminin Belirlenmesi

Floresans veya fosforesans için kuantum verimi veya kuantum verimi oranı basit olarak lüminesans yapan moleküllerin sayısının toplam uyarılmış molekül sayısına oranıdır. Bu değer floresans özelliği yüksek olan maddelerde bire yaklaşırken floresans yapmayan türlerde ise sifıra yakın verimlerde olduğu gözlenmektedir. Yani floresans kuantum verimi $0 \leq \Phi_f \leq 1$ aralığında değer almaktadır. Bir sistemin floresans özelliği varsa floresans kuantum verimi (Φ_f), fosforesans özelliği varsa fosforesans kuantum verimi (Φ_s) uygun formüllerle hesaplanır. Buna göre floresans kuantum verimi sistemden yayılan foton sayısının (S_f), sistem tarafından absorplanan foton sayısına (A_f) oranıyla verilmektedir.

$$\Phi_f = S_f / A_f \quad (3.1)$$

Floresans kuantum verimi, sistemin moleküler seviyedeki davranışı hakkında bilgi veren bir fotofiziksel parametredir. Kuantum verimlerinin hesaplanmasında en çok başvurulan yöntem kıyaslama yöntemidir. Bu yöntemle kuantum verimi hesaplamada standart bir bileşiğe ihtiyaç duyulmaktadır. Burada bahsedilen standart bileşik, fotofiziksel özellikleri iyi tanımlanmış ve çeşitli ortamlarda kuantum verimi hemen hemen aynı olan bileşiktir. En önemli parametre, kuantum verimi belirlenmek istenen sistemle aynı bölgede absorpsiyon ve floresans spektrumuna sahip olması

gerekmektedir. Doğru bir şekilde kuantum verimi hesaplamak için bu özellikler dikkate alınmalıdır (Onganer and Quitevis 1992).

Bu tez çalışmasında grafen oksit çözeltisi içindeki PyY moleküllerinin floresans kuantum verimleri Rodamin 101 dye bileşiği ile kıyaslanarak hesaplanmıştır. Bu hesaplama işleminde aşağıdaki denklem kullanılmıştır.

$$\Phi_f = \Phi_{f,ref} \left(\frac{A_{ref}}{A} \right) \left(\frac{n_D^2}{n_{D,ref}^2} \right) \left(\frac{a_D}{a_{D,ref}} \right) \quad (3.2)$$

Bu denklemde, *ref* alt indisi referansı ve diğeri numuneyi göstermek şartıyla $\Phi_{f,ref}$ referans bileşiğin floresans kuantum verimi, *A* absorbans değerleri, *n* kullanılan çözücünün kırılma indisi, *a* ise floresans spektrumunun altında kalan alanları temsil etmektedir.

3.5. Floresans Yaşam Ömrünün (Fluorescence lifetime) Belirlenmesi

Floresans yaşam ömrü (τ), genel olarak elektromanyetik radyasyonla uyarılmış bir molekülün veya bileşiğin temel hale dönmeden önce uyarılmış enerji seviyesinde harcadığı ortalama süre olarak bilinmektedir. Floresans yaşam ömrü molekülün bulunduğu çevre hakkında bilgiler veren önemli fotofiziksel bir parametredir.

Floresans ömrü, elektronik uyarılmadan sonra gerçekleşen radyasyonlu ve radyasyonsuz geçişlerin hız sabitlerinin toplamıyla ters orantılıdır.

$$\tau_f = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (3.3)$$

Floresans yaşam ömrü ile floresans kuantum verimi arasındaki matematiksel ilişki aşağıdaki denklemle ifade edilebilir.

$$\tau_f = \frac{1}{k_r + k_{nr}} = \frac{\Phi_f}{k_r} \quad \text{veya} \quad \tau_f = \frac{\Phi_f}{k_r} \quad (3.4)$$

Burada k_r radyasyonlu (ışıklı) geçişin hız sabiti, k_{nr} ise radyasyonsuz (ışıksız) geçişin hız sabitidir (Valeur 2002).

Bu denklemden yararlanılarak floresans yaşam ömrü bulunabilir. Bu tez çalışmasında floresans yaşam ömürleri ölçümleri için direkt yöntem olan pulse metoduyla çalışan PTI TM3 Time Master Spektrofotometre cihazıyla işlemler yapılmıştır.

3.6. Spektroskopik Teknikler

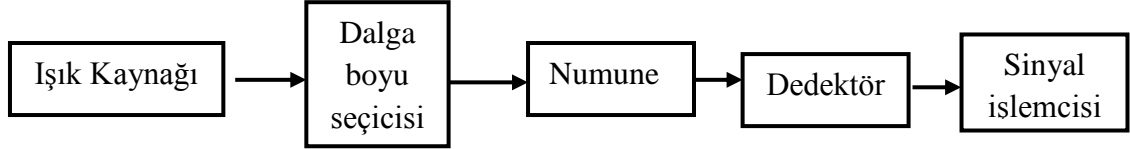
3.6.1. UV.-Vis. absorpsiyon spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür bölgede oluşan absorpsiyon, çoğunlukla bağ elektronlarından meydana gelmektedir. UV ve görünür bölgedeki spektrofotometrik sonuçlar nicel ve nitel analizler hakkında bilgi verir. Maddenin elektromanyetik radyasyonu absorplama şiddetine bakılarak konsantrasyon belirlenebilir. Konsantrasyon ile maddenin elektromanyetik radyasyonu absorplaması arasında bir bağlantının olduğu bilinmektedir. Bu bağlantıya göre, monokromatik ve I_0 şiddetinde bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir küvette bulunan bir çözelti üzerine gönderildiği zaman çözelti tarafından elektromanyetik radyasyonun bir kısmı absorplanır ve şiddeti azalır. Sonuçta ışık ilk şiddetinden farklı olarak küveti I şiddetinde terk eder. Işığın madde ile etkileşimini gösteren kanun Lambert-Beer'dir. Bu kanun şöyle ifade edilmektedir;

$$\text{Absorbans (A)} = \log (I_0/I) = \epsilon bc \quad (3.5)$$

Bu denklemde, A ; absorbans, I_0 ; numune üzerine gönderilen ışığın şiddeti, I ; numuneden absorplanmadan geçen ışığın şiddeti; ϵ ; molar absorptivite katsayısı (L/mol.cm), b ; numune konulan kabın kalınlığı (cm), c ; konsantrasyon (mol/L)'dir. Maddelerin ışığı ne kadar absorpladığının incelenmesi içinde spektrofotometre denilen

cihazlar kullanılmaktadır. Bu cihazlar bir kaç bölümden oluşmaktadır. spektrofotometrelerin bölümleri temsili olarak Şekil 3.2’de gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Spektrofotometrenin şematik yapısı

Bu çalışmada PyY’nin oda sıcaklığında saf su ve farklı miktarlarda grafen oksit içeren çözeltilerdeki absorpsiyon ölçümleri yapıldı. Ayrıca referans olarak kullanılan Rodamin 101 bileşiğinin de uyarma dalgaboyundaki absorpsiyon değeri okundu. Numunelerin absorpsiyon spektrumları yardımıyla kuantum verimleri hesaplandı.

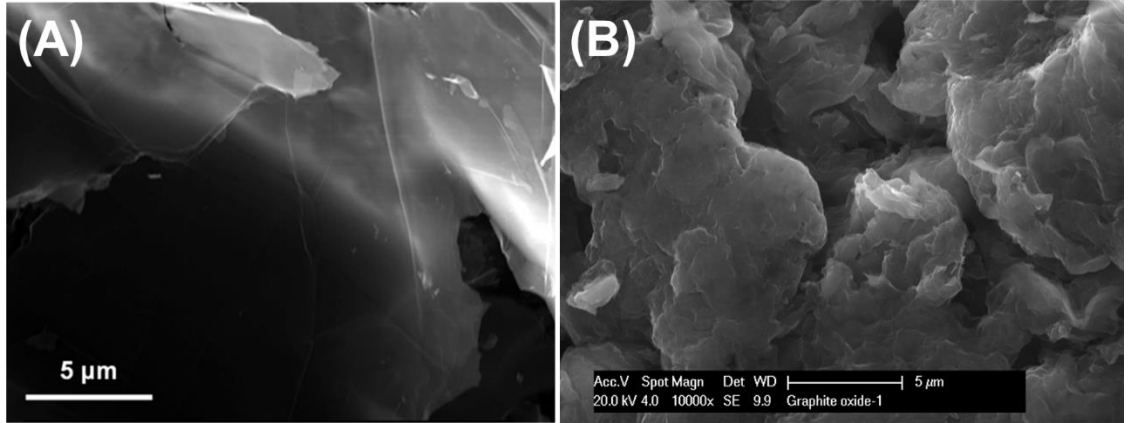
3.6.2. Floresans spektroskopisi

Floresans madde üzerine gelen elektromanyetik radyasyonu absorplaması ve bu şekilde uyarılması ile temel haldeki elektronların uyarılmış enerji seviyelerine geçmesi sonra da uyarılmış halde kararlı kalamadıklarından tekrar temel enerji seviyesine geri dönerken ortama verdiği ışımının ölçülmesidir. Yani floresans UV veya görünür bölge ışması absorpsiyonu sonucunda elektronik olarak uyarılmış bir molekülün uyarılmış singlet düzeyinden bir ışıma yaparak temel singlet düzeye dönmesidir. Floresans olayının meydana geldiği süre 10^{-10} - 10^{-6} s sürmektedir. Numunelerin hem katı hem de sıvı sistemlerde floresans spektrumlarını ölçebilen sistemler üretilmiştir. Bir spektroflorofotometrenin genel dizaynı Şekil 3.3’te gösterilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

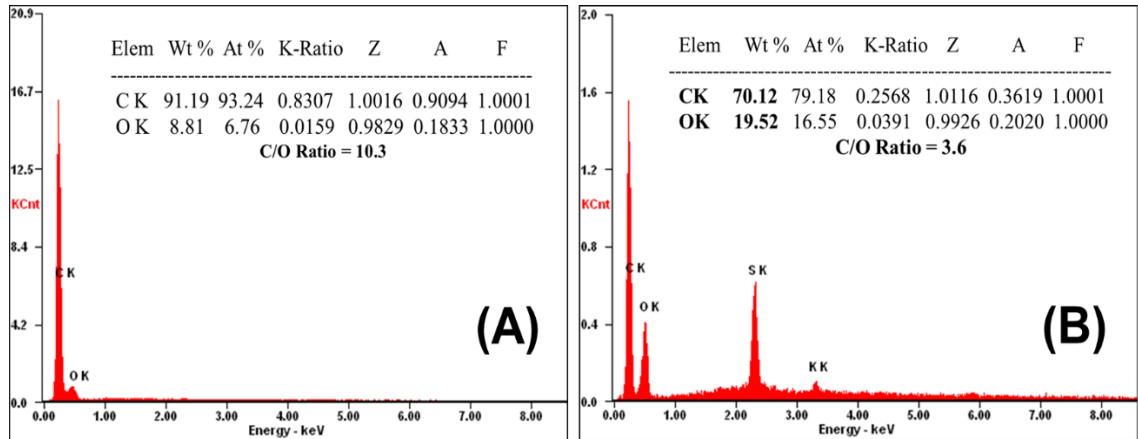
4.1. Grafit Oksit Sentezi ve Karakterizasyonu

Ticari olarak satılan, 325 mesh parçacık büyüklüğüne sahip doğal grafit, grafit oksit ve grafen oksit sentezi için kullanılmıştır. Önceki bölümde detaylı bir şekilde izah edildiği gibi doğal grafit ilk olarak H_2SO_4 ve $KMnO_4$ ile muamele edilerek ve ardından H_2O_2 ilavesi ile oksitlenmesi sağlanmıştır. Bu şekilde doğal grafitten, grafit oksit elde edilmiştir. Şekil 4.1’de doğal grafit ve grafit oksit’in SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.1. (A) Grafit (B) Grafit oksitin SEM görüntüleri

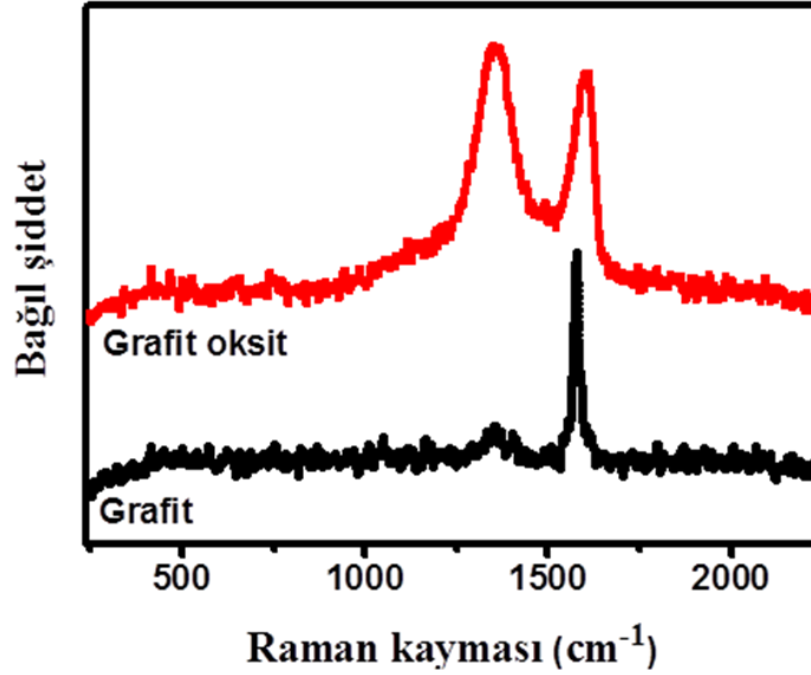
Şekil 4.1’de verilen grafit ve grafit oksitin SEM görüntüleri dikkatli bir şekilde incelendiğinde, doğal grafitin düzgün bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.1.A). Doğal grafitin yukarıda belirtildiği gibi kimyasal işlem görmesinin ardından başlangıçta gözlenen ve doğal grafitin düzgün morfolojik yapısının bozulduğu ve yüzeyi bozuk, porlu bir yapının oluştuğu SEM görüntülerinden anlaşılmaktadır (Şekil 4.1.B). Şekil 4.1’de verilen SEM görüntüleri düzgün grafit yapısının bozulduğunu yani oksitlendiğini açıkça göstermektedir. SEM görüntülerine ek olarak doğal grafitin ve sentezlenen grafit oksitin EDX spektrumları alınarak kimyasal yapıdaki değişim takip edilebilir. Doğal grafitin ve grafit oksitin EDX spektrumları Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. (A) Grafit (B) Grafit oksitin EDX spektrumları

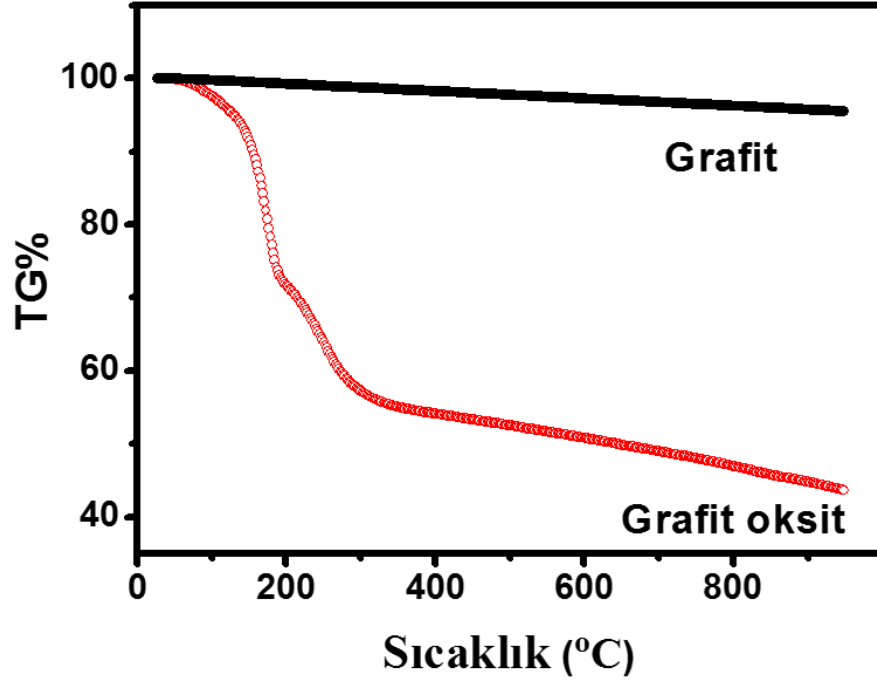
Şekil 4.2’de verilen EDX spektrumları incelendiğinde doğal grafit tabakalarına kıyasla, yeni oluşan yapıda (grafit oksitte) oksijen miktarının arttığı belirlenmiştir. Bu nedenle örneklerdeki C/O oranı takip edilerek yapının oksitlendiği açıkça görülebilir. Bu bağlamda doğal grafitte C/O oranı 10,3 olarak hesaplanırken, bu oran grafit oksit için 3,6 olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan sonuçlar yeni oluşan yapının oksitlendiğini yani doğal grafitin grafit oksite dönüştüğünü göstermektedir. Grafit oksit yapısında oksijen miktarının artması, grafit oksitin ana düzlem üzerinde epoksit ve hidroksil gruplarının, kenarlarda ise karboksilik asit gruplarının varlığından kaynaklanmaktadır. Elde edilen EDX sonuçları SEM’den elde edilen sonuçları desteklemektedir.

Raman spektroskopisi yöntemi, karbon tabanlı malzemelerin karakterizasyonlarında yaygın olarak kullanılan zararsız ve hızlı analiz tekniklerinden biridir. Bu bağlamda doğal grafitin, grafit oksite dönüşümü Raman analizi yapılarak anlaşılabilir. Şekil 4.3’te doğal grafit ve grafit oksitin Raman spektrumları verilmektedir.



Şekil 4.3. Grafit ve grafit oksit Raman spektrumları

Grafit oksitin oluşumunu gösteren karakteristik D ve G bantları sırasıyla ~ 1357 ve $\sim 1600 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. 1357 cm^{-1} 'de gözlenen D bandı grafit oksitteki yapısal bozukluklara karşılık gelirken, yaklaşık 1600 cm^{-1} 'de gözlenen G bandı ise grafit yapısına ait titreşimlerden kaynaklanmaktadır. Literatüre bakıldığında grafit veya grafen oksit oluşumunun karakterizasyonunda Raman spektroskopisi ilk başvurulan yöntemlerdendir. Burada grafit oksitle grafen oksit arasında sadece tabaka sayısı farkı olduğu unutulmamalıdır. Grafen oksit grafit oksitin daha az tabakaya sahip formu olarak belirtilmektedir. Doğal grafit ve grafit oksit için elde edilen Raman bulguları da doğal grafitin oksitlendiğini açık bir şekilde ispat etmektedir.

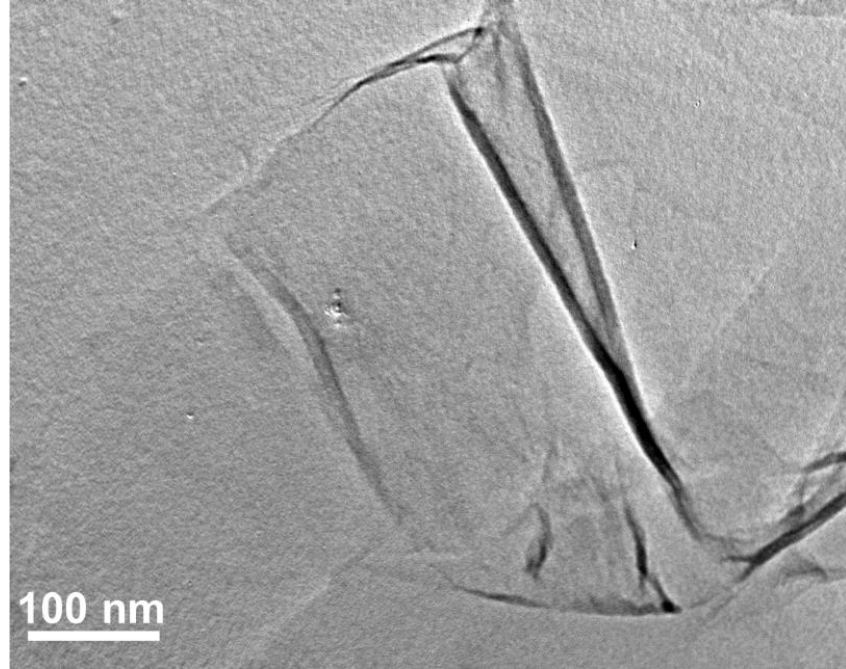


Şekil 4.4. Grafit ve grafit oksit TGA spektrumları

Son olarak doğal grafitin ve grafit oksitin ısı kütlesi analiz (TGA) spektrumları alınarak sıcaklığa karşı meydana gelen yapısal değişiklikler değerlendirildi. Şekil 4.4'te grafit, ve grafit oksitin TGA spektrumları verilmektedir. Doğal grafitin 1000°C'ye kadar sıcaklıkla muamele edilmesi ile önemli bir kütle kaybının olmadığı belirlenmiştir. Bu sonuç doğal grafit için beklenen bir durumdur. Bu durum grafit oksitte daha farklıdır. Öngörülen kimyasal yapıları bakımından doğal grafit ile grafit oksit (veya grafen oksit) kıyaslandığında, grafit oksit üzerinde bulunan epoksite, hidroksil ve karboksilik asit gruplarından dolayı grafit oksitin çok farklı davranacağı aşikârdır. Olası sıcaklık değişikliklerinden grafit oksit üzerinde bulunan grupların kopması beklenmektedir. Grafit oksitte 400°C'ye kadar %40'lık ve daha sonra 1000°C'ye kadar %50'den fazla kütle kaybının olduğu belirlenmiştir. (Metin *et al.* 2012). Bu kütle kayıpları grafit oksitte var olan epoksite, hidroksil ve karboksilik asit gruplarının ısıyla bozulmalarından kaynaklanmaktadır. Sonuç olarak TGA verileri de doğal grafitin deneysel kısımda açıklanan prosedüre göre kimyasal muamele sonucunda grafit okside dönüştüğünü yani oksitlendiğini göstermektedir.

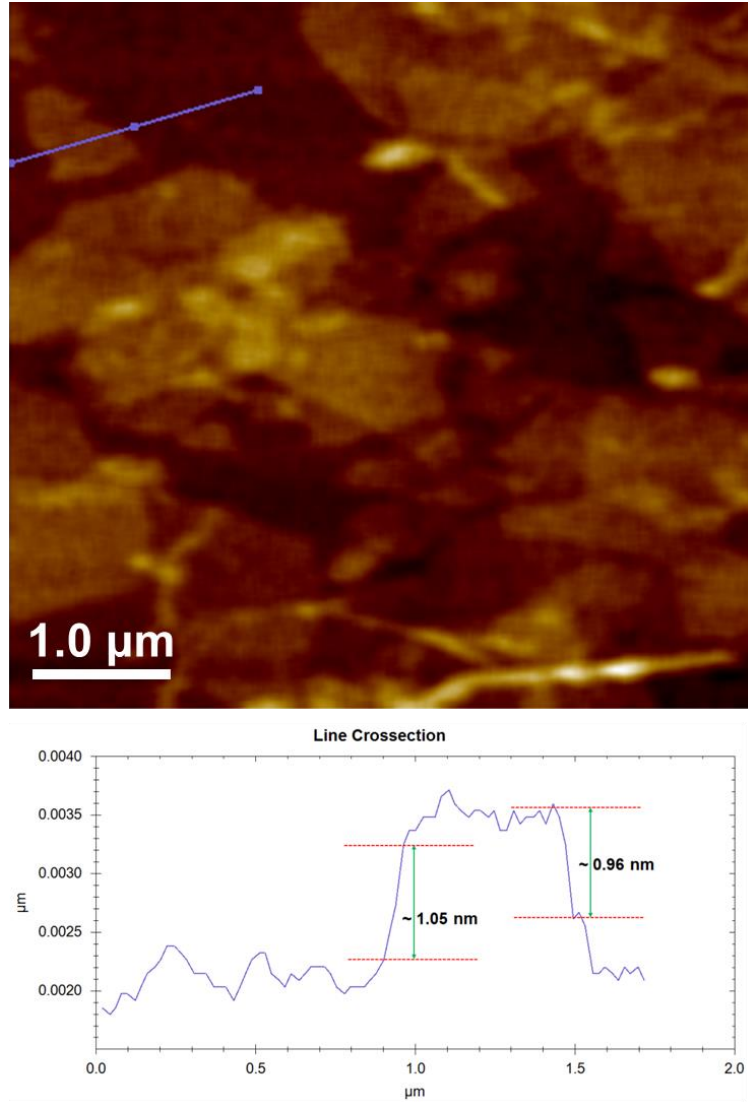
4.2. Grafen Oksit-PyY Kompozitlerinin Hazırlanması

Doğal grafitin oksitlenmesi sonucu elde edilen grafit oksitin mekanik olarak sulu ortamda dağıtılmasıyla daha az tabaka sayısına sahip grafit oksit yani grafen oksit elde edilmiştir. Bu yolla elde edilen grafen oksit sulu ortamda PyY molekülleriyle etkileştirilerek grafen oksit-PyY kompozit yapıları elde edilmiştir. Bu bağlamda ilk olarak grafen oksit tabakalarının TEM görüntüleri alındı (Şekil 4.5).



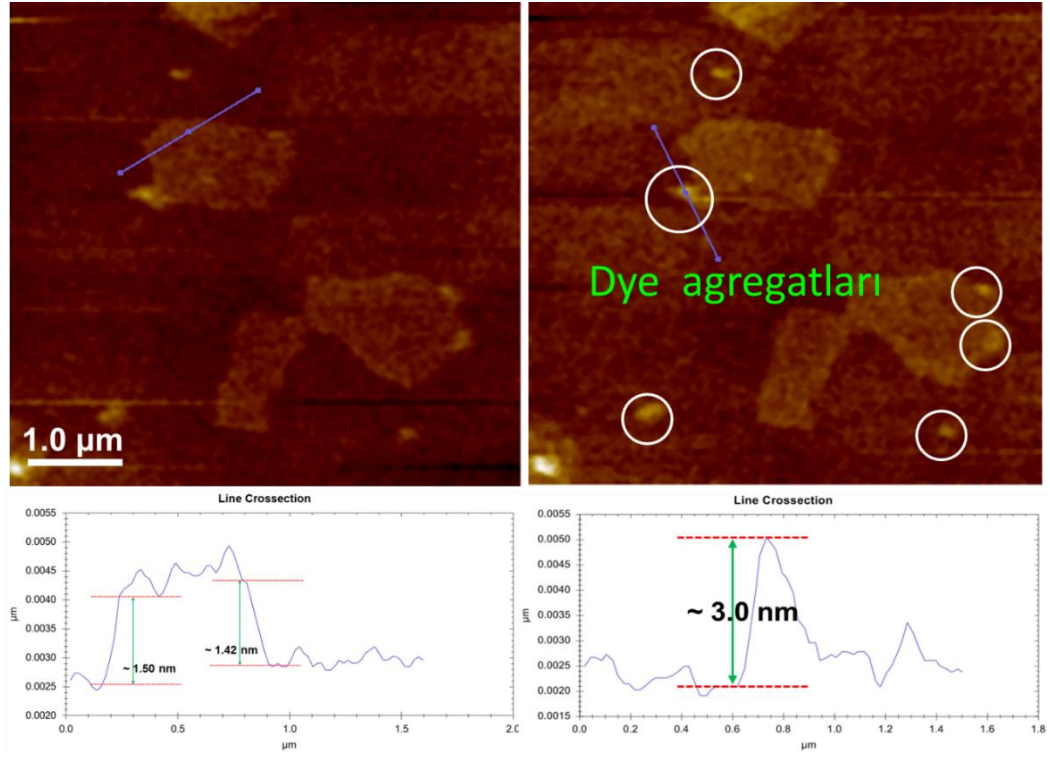
Şekil 4.5. Grafen oksitin TEM görüntüsü

Grafen oksit için verilen TEM analizlerinde, grafen oksit yapısı için ince, kıvrımlı ve şeffaf morfolojiye sahip olduğu rapor edilmiştir (Metin *et al.* 2014). Şekil 4.5 dikkate alındığında ince kıvrımlara sahip grafen oksit yapısının oluştuğu söylenebilir. Grafit oksitin sulu ortamda ses dalgalarıyla dağıtılmasıyla grafen oksit yapısının oluşumu AFM ile de kontrol edilmiştir. Bu maksatla belirli bir miktarda grafen oksit sulu ortamda dağıtılarak yeni hazırlanmış mika yüzeyine spin-coating tekniğiyle kaplanarak ince filmleri hazırlanmıştır. Elde edilen bu filmlerin AFM görüntüleri alınmıştır (Şekil 4.6).



Şekil 4.6. Grafen oksitin AFM görüntüsü

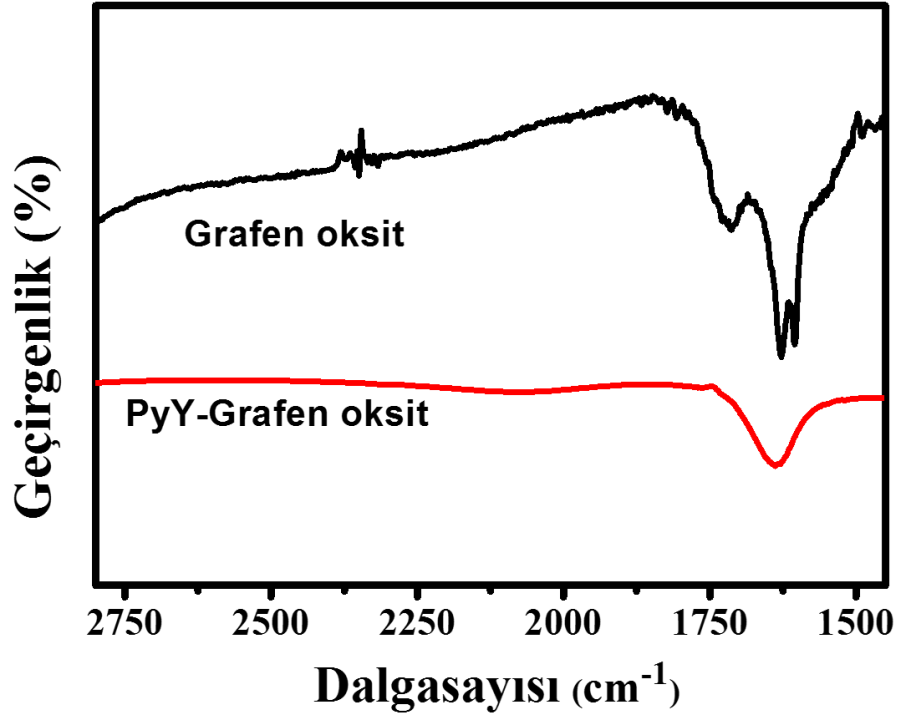
AFM görüntüsünden mika yüzeyine ince grafen oksit tabakalarının varlığı görülmektedir (Şekil 4.6). Grafen oksit için verilen AFM görüntüsü literatürde verilenlerle oldukça uyumludur (Zhang *et al.* 2010). Grafen oksit tabakaları için AFM ile yapılan kesit analizinde, tek grafen oksit tabakasının yaklaşık 1,0 nm kalınlığında olduğu tespit edilmiştir. Bu açıdan grafen oksit ile dye bileşiklerinin etkileşmesi AFM görüntülerinde meydana gelecek değişikliklerle takip edilerek kompozit oluşumu değerlendirilecektir. Bu nedenle grafen oksit ile PyY bileşiği etkileştirilerek elde edilen kompozit yapının yeni hazırlanmış mika yüzeyinde ince filmleri hazırlandı ve AFM görüntüsü alındı (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. Grafen oksit-PyY kompozit yapısının AFM görüntüsü

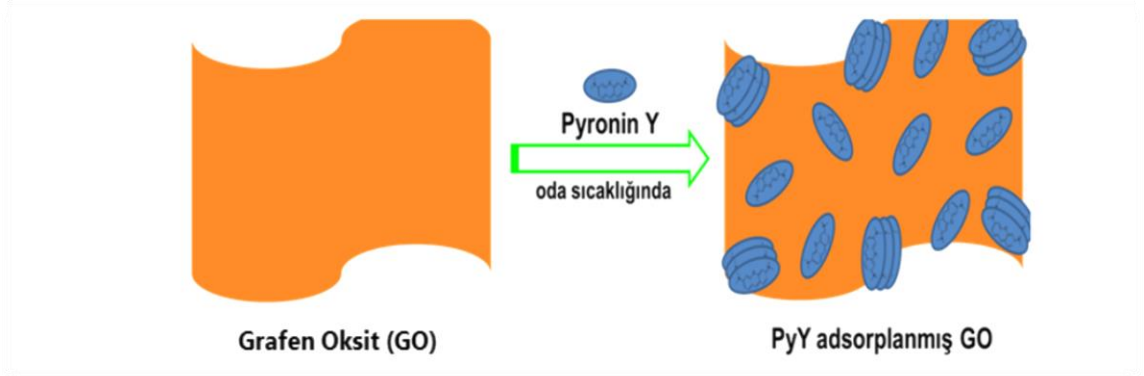
Bu kompozit yapıda grafen oksit miktarı 17,0 mg/L iken dye bileşiğinin son konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-5}$ M'dır. Şekil 4.7'de verilen AFM görüntüleri dikkatle incelendiğinde grafen oksitin tabakalı yapısının mevcut olduğu görülmektedir. Kompozit yapının AFM görüntüleri grafen oksit ile kıyaslandığında ilk bakışta çok az bir farkın olduğu görülmektedir. Ancak yapılan kesit analizinde kalınlıkların farklı olduğu belirlenmiştir. Grafen oksit için yaklaşık 1,0 nm olarak ölçülen tabaka kalınlığı grafen oksit-PyY kompozitleri için yaklaşık olarak 1,4 nm olarak ölçülmüştür. Bu sonuç yüksek π -konjugasyonuna sahip PyY moleküllerinin grafen oksit ile π - π etkileşmesi neticesinde kompozit oluşturduğunu göstermektedir. Buna ilaveten Şekil 4.7'de grafen oksit tabakalarının kenar (veya köşe) kısımlarında daha belirgin kümelerin olduğu görülmektedir. AFM görüntülerinde görünen bu yapılar ileriki kısımlarda daha detaylı olarak tartışılacak olan PyY'nin H-agregat yapısına ait olduğu belirlenmiştir. Kesit analizi sonucunda bu yapıların yüksekliğinin yaklaşık 3,0 nm olduğu belirlenmiştir. Bu durum sulu ortamda grafen oksitin üzerindeki oksit gruplarından dolayı negatif yüzey yüküne sahip olan grafen oksit tabakalarının kenar kısımlarında bulunan karboksilik asit

gruplarıyla katyonik PyY bileşiğinin etkileştiğini göstermektedir. Grafen oksit ile PyY arasındaki etkileşimin hangi gruplardan olduğunu belirlemek amacıyla hem grafen oksitin hem de grafen oksit-PyY kompozitlerinin FTIR spektrumları alındı (Şekil 4.8).



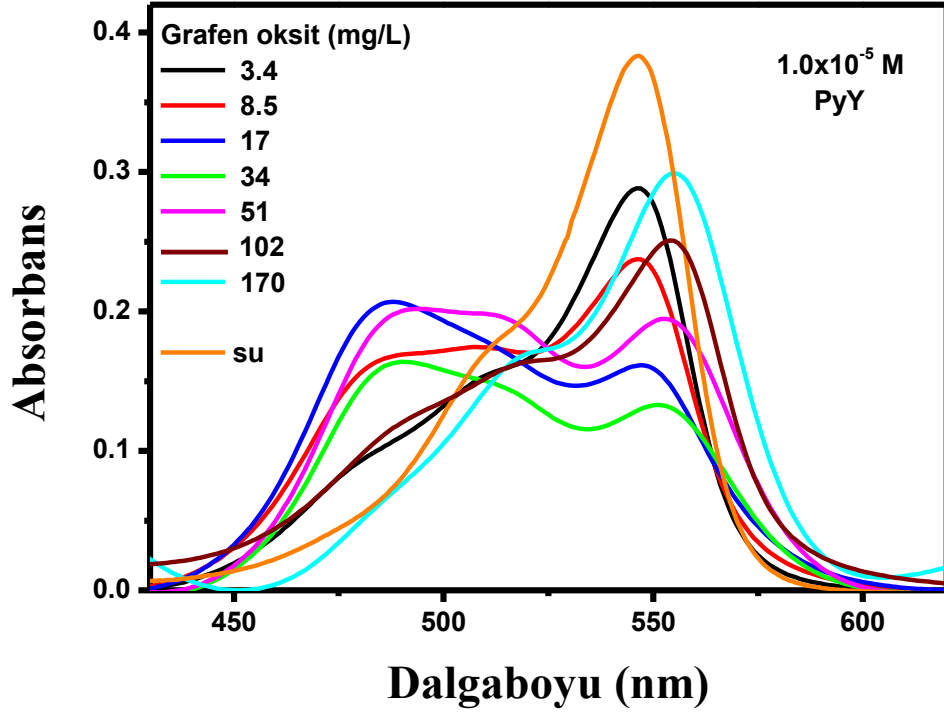
Şekil 4.8. Grafen oksit ve grafen oksit-PyY kompozitlerinin FTIR spektrumları

Şekil 4.8’de verilen FTIR spektrumları incelendiğinde farklılıkların olduğu görülmektedir. FTIR spektrumlarında grafen oksitte yaklaşık 1732 cm^{-1} de yer alan COOH grubunun C=O gerilimine ait pikin varlığı görülmektedir. Bu FTIR piki grafen oksit-PyY kompozit yapısında neredeyse kaybolmuştur. Gözlenen bu sonuç katyonik PyY moleküllerinin grafen oksit tabakaları ile COOH grubundan etkileştiğini desteklemektedir. Yukarıda bahsedilen yorumlarda dikkate alındığında sulu ortamda negatif yüzey yüküne sahip grafen oksit ile katyonik PyY moleküllerinin hem π - π hem de elektrostatik etkileşimler neticesinde grafen oksit-PyY kompozit yapısı oluşmuştur. Bu ön görülen oluşum aşağıdaki şekilde şematize edilebilir.



Şekil 4.9. Grafen oksit-PyY kompozitinin şematik gösterimi

Grafen oksit-PyY kompozitinin oluşumu absorpsiyon spektroskopisi ile kolaylıkla takip edilebilmektedir. Dye bileşiklerinin grafen oksit ile etkileşmesi bir başka ifadeyle dye bileşiklerinin grafen oksit üzerine adsorplanması dye bileşiğin absorpsiyon özelliklerini değiştirmektedir. Genellikle dye bileşikleri bu yapılara bağlandıkları zaman absorpsiyon bant maksimumlarının kırmızıya kaydığı ve şiddetlerinin azaldığı rapor edilmiştir (Xu *et al.* 2009). Bu amaçla farklı grafen oksit içeren sulu dispersiyonlarda $1,0 \times 10^{-5}$ M PyY ile etkileştirilerek dye bileşiğinin absorpsiyon spektrumunda meydana gelecek değişiklikler takip edilmiştir (Şekil 4.10).



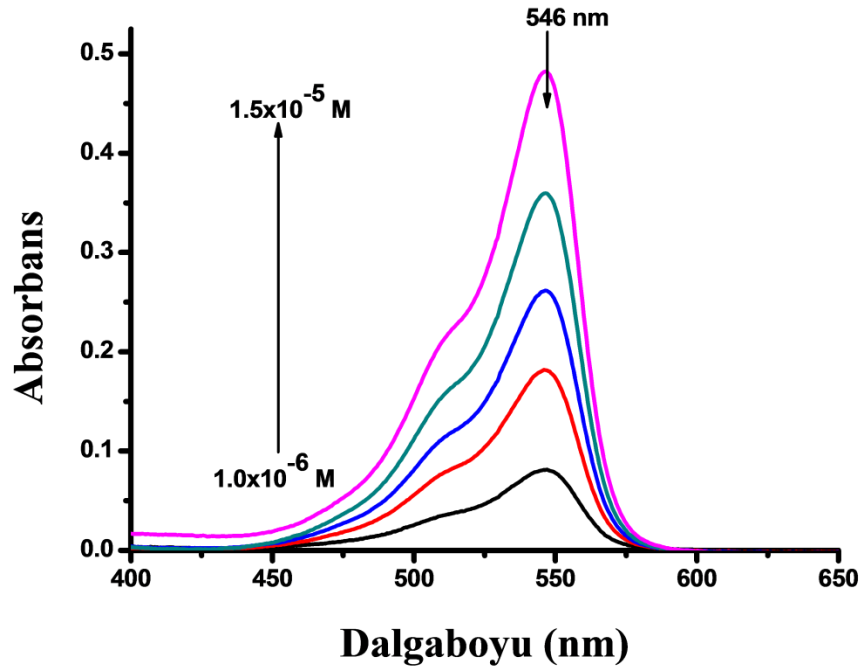
Şekil 4.10. Farklı miktarlarda grafen oksit içeren sulu dispersiyonlarda $1,0 \times 10^{-5}$ M PyY'nin absorpsiyon spektrumları

Yukarıdaki şekilde de gösterildiği gibi sulu ortamda grafen oksit miktarı 3,4 mg/L-170 mg/L aralığında değiştirilerek PyY ile etkileşimi incelenmiştir. Yapılan çalışmalarda PyY moleküllerinin sulu ortamda grafen oksit tabaklarıyla hızlı bir şekilde etkileştiği belirlenmiştir. Grafen oksit-PyY etkileşimi neticesinde dye bileşiğın absorpsiyon özelliğinde meydana gelecek değışiklikler bu bileşiğın aynı konsanstrasyonda saf su içerisindeki sahip olduğu absorpsiyon spektrumu dikkate alınarak değeriendirilmiştir. Şekil 4.10'da saf su içerisindeki absorpsiyon spektrumuna bakıldığında absorpsiyon bant maksimumu 546 nm'de olan oldukça şiddetli tek bir bandın varlığı görölmektedir. Literatür ve daha önceki bilgilerimize dayanarak bu bandın PyY bileşiğının monomer bandı olduğu belirlenmiştir (Meral *et al.* 2011). Sulu ortama 3,4 mg/L olacak şekilde grafen oksit ilave edildiğinde PyY'nin absorpsiyon spektrumunun şeklinde herhangi bir değışiklik olmazken şiddetinin biraz azaldığı belirlendi. Sulu ortamda grafen oksit miktarı biraz daha artırıldığında (8,5 mg/L) PyY bileşiğının absorpsiyon spektrumunun şeklinin değıştiği ve aynı zamanda monomer bandının şiddetinin azaldığı Şekil 4.10'da görölmektedir. Şekil 4.10'da verilen spektrum dikkate alındığında monomer bandının

yanısına yüksek enerjili bölgede yeni bir absorpsiyon bandının oluştuğu görülmektedir. Bu absorpsiyon bandının şiddeti grafen oksitin miktarının 17,0 mg/L olana kadar devam ettiği görülmektedir. Bu yeni bandın absorpsiyon maksimumu yaklaşık olarak 488 nm'de tespit edilmiştir. Bu grafen oksit konsantrasyonuna kadar 546 nm'de gözlenen monomer bandının şiddeti azalırken 488 nm'de gözlenen bandın şiddeti artmıştır. 488 nm'de absorpsiyon maksimumuna sahip bu band PyY bileşiğinin H-agregat bandı olarak isimlendirilmektedir (Meral *et al.* 2011). Agregasyon olayı daha sonraki bölümde spesifik olarak dye konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak tartışılacaktır. Daha sonra grafen oksit konsantrasyonu sulu ortamda 170,0 mg/L olana kadar artırıldığında Şekil 4.10 dikkatli incelendiğinde önemli değişikliklerin olduğu görülmektedir. Grafen oksit konsantrasyonu 17,0 mg/L'nin üzerine çıkarıldığı zaman 488 nm'de gözlenen absorpsiyon bandının şiddeti azalırken monomer bandının şiddeti artmaya başlamaktadır. Bu sonuç artan grafen oksit miktarıyla dye bileşiklerinin adsorplanacağı alternatif yüzey sayısı arttığından ortaya çıkmıştır. Çünkü dye bileşiklerinin agregasyon olayının bölgesel olarak dye konsantrasyonunun çok artmasıyla dye bileşiklerinin geçiş dipol momentleri arasındaki etkileşimden kaynaklandığı bilinmektedir. Bu nedenle belirli konsantrasyonda (10^{-5} M) PyY bileşiğinin adsorplanabileceği grafen oksit tabaka sayısı bir başka ifadeyle adsorpsiyon bölgesi değiştiğinden dolayı bu bileşiğin monomer agregat bantı arasında şiddet değişikliği grafen oksit konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak gözlenmektedir. Ayrıca daha yüksek grafen oksit konsantrasyonlarında monomer bandının maksimumunun 555 nm'ye kaydığı belirlenmiştir. Monomer bandında gözlenen bu kayma hem grafen oksit miktarının değişmesine hem de moleküler agregasyonun azalmasına bağlanmaktadır. Yukarıda belirtilenler ışığında çalışılan grafen oksit konsantrasyon aralığında $1,0 \times 10^{-5}$ M PyY ile tamamen etkileştiği anlaşılmaktadır. Ayrıca düşük grafen oksit konsantrasyonlarında PyY bileşiğinin agregasyonuna sebep olurken daha yüksek grafen oksit miktarlarında PyY'nin monomerik yapısının oluştuğu belirlenmiştir.

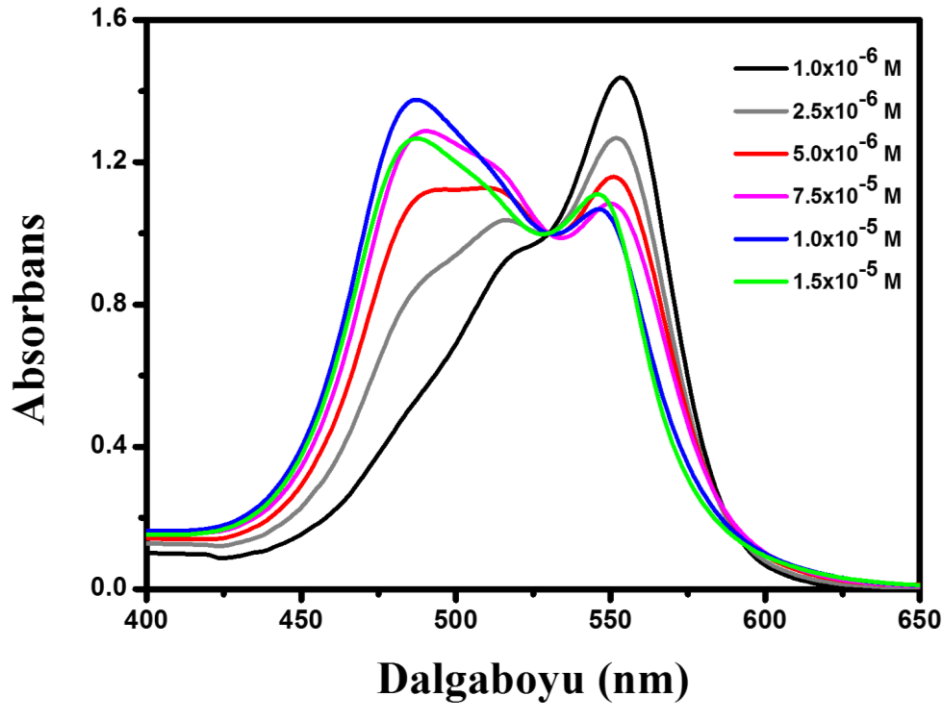
4.3. PyY'nin H-agregat Yapılarını Oluşturulması ve Karakterizasyonu

Daha önceden de belirtildiği gibi bu çalışmanın en önemli amaçlardan biri grafen oksit tabakalarının dye bileşiklerinin agregat yapılarını daha düşük konsantrasyonlarda oluşturulup oluşturulamayacağı sorusuydu. Daha önce yapılan başka bir çalışmada kil partikülleri kullanılarak PyY'nin daha düşük konsantrasyonunda agregat yapısı oluşturulmuştur (Meral *et al.* 2011). Bölüm 4.2'de açıklandığı üzere PyY'nin $1,0 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonunda H-agregat yapının en belirgin olarak oluşturulduğu en uygun grafen oksit konsantrasyonu 17,0 mg/L olarak ifade edilmişti. Çünkü bu grafen oksit miktarında H-agregat bandının absorbansı en yüksek ve agregat bandı oldukça belirgindir. Bu kısımda ise belirtilen grafen oksit miktarında sulu ortamda PyY'nin agregat yapısının konsantrasyona bağlılığı incelenmiştir. Bu maksatla 17,0 mg/L grafen oksit sulu dispersiyonu içerisinde $1,0 \times 10^{-6}$ M- $1,5 \times 10^{-5}$ M PyY konsantrasyon aralığında çalışıldı. Grafen oksitin PyY'nin absorpsiyon spektrumu üzerine etkisini tartışabilmek için belirtilen konsantrasyon aralığında PyY bileşiğinin saf su içerisinde absorpsiyon spektrumları alındı (Şekil 4.11).



Şekil 4.11. Farklı konsantrasyonlarda PyY'nin saf sudaki absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.11 incelendiğinde, belirtilen konsantrasyon aralığında saf su içerisinde PyY bileşiğinin dalga boyu maksimumu 546 nm’de olan tek bir absorpsiyon bandının olduğu belirlenmiştir. Dye konsantrasyonunun artışıyla bu bandın absorpsiyon şiddeti doğrusal olarak arttığı görülmektedir. Aynı dye konsantrasyon aralığında 17,0 mg/L grafen oksit dispersiyonlarında alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.12’de verilmiştir.

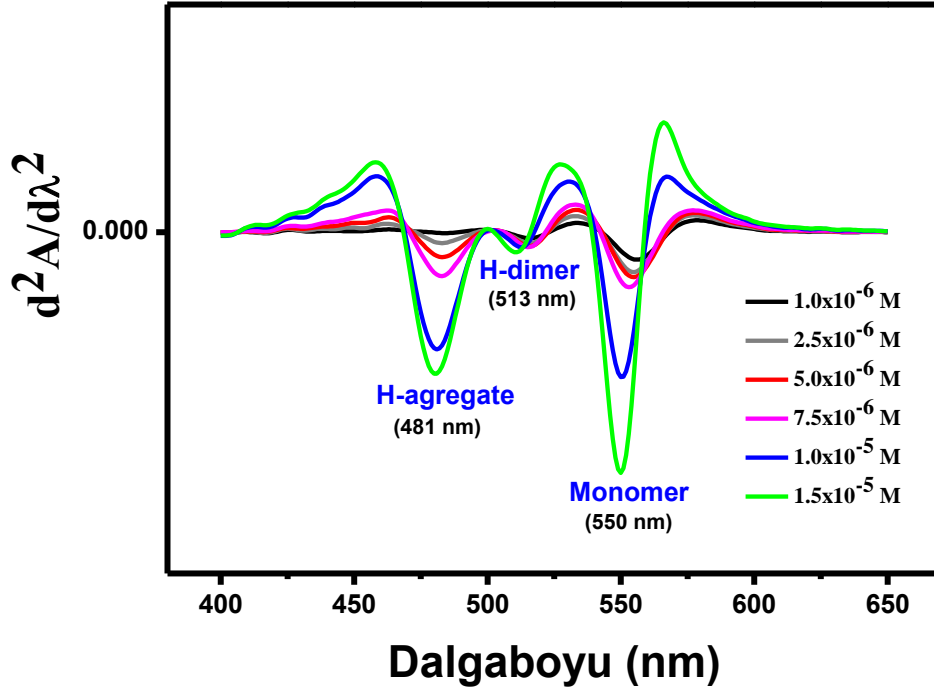


Şekil 4.12. Farklı konsantrasyonlarda PyY'nin 17,0 mg/L grafen oksit içeren dispersiyonlarındaki absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.12’de görüldüğü gibi PyY konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-6}$ M- $1,5 \times 10^{-5}$ M aralığında değiştirilmesiyle absorpsiyon spektrumunun şekli önemli oranda değişmektedir. PyY'nin $1,0 \times 10^{-6}$ M konsantrasyonunda alınan absorpsiyon spektrumuna bakıldığında bant maksimumu 553 nm’de olan tek bir absorpsiyon bandının (monomer bandı) varlığı görülmektedir. Aynı şartlarda saf suda gözlenen monomer bandına göre yaklaşık 7 nm kırmızıya kaymıştır. Monomer bandında gözlenen bu kayma PyY'nin grafen oksitle etkileştiğini göstermektedir (Xu *et al.* 2009). Daha sonra konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-5}$ M’ a kadar artırıldığında monomer bandının şiddetinin azaldığını buna karşın ilk olarak yaklaşık 513 nm civarında daha sonra da yaklaşık 488 nm civarında oluşmaya başlayan

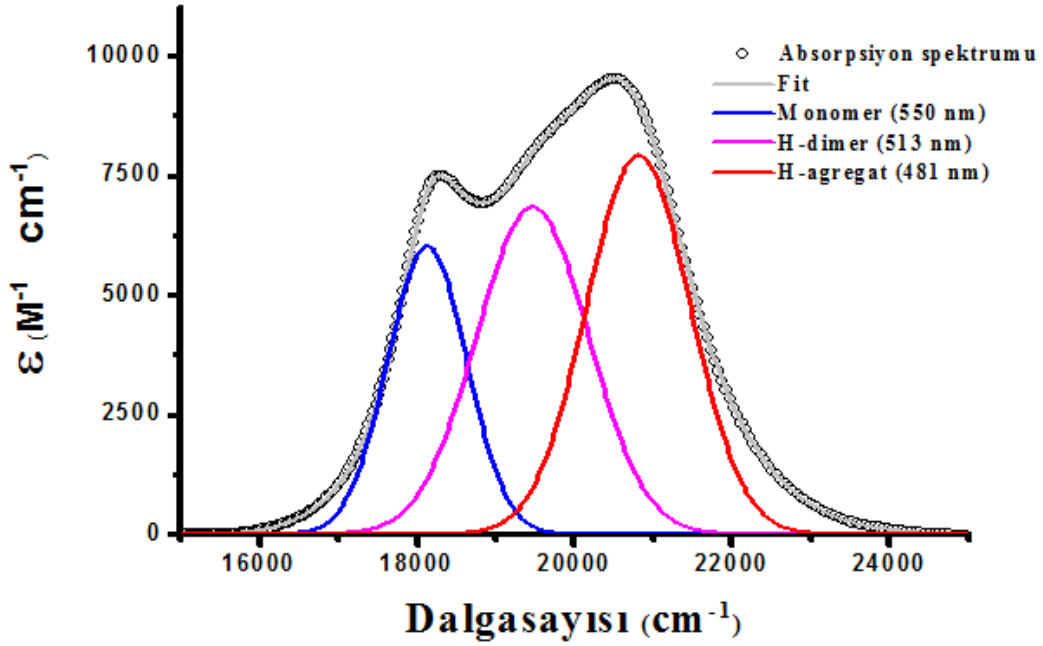
yeni absorpsiyon bantlarının oluşmaya başladığı görülmektedir. PyY için 513 nm'de gözlenen absorpsiyon bandının H-dimer yapıya ait olduğu ve 488 nm'de gözlenen bandının H-agregat yapıya ait olduğu belirlenmiştir (Meral *et al.* 2011). H-dimer ve H-agregat yapıların bant maksimumları konsantrasyona bağlı olarak minimal derecede değişiklik göstermektedir. Dye konsantrasyonunun daha da artırılmasıyla agregat yapının bozulmaya başladığı görülmektedir ($1,5 \times 10^{-5}$ M'da). $1,5 \times 10^{-5}$ M'dan daha yüksek konsantrasyonlara çıkıldığında monomer bandının şiddeti iyice artmakta olup aynı zamanda saf su ortamında elde edilen dalga boyuna kaydığı belirlendi. Bu durum grafen oksit yüzeyinin yüksek konsantrasyonlarda PyY molekülleri ile tamamen kaplanmasıyla diğerlerinin çözelti ortamında serbest hale gelmesiyle açıklanmaktadır. Ayrıca $3,0 \times 10^{-5}$ M'dan daha yüksek dye konsantrasyonlarında hazırlanan kompozit yapının gözle görülen büyük partiküller şeklinde çöktüğü gözlenmiştir. Gözlenen bu çökme olayı da grafen oksit tabakalarının hidrofiliğinin azalmasıyla açıklanmaktadır.

Grafen oksit dispersiyonlarında PyY için gözlenen yüksek agregasyon şiddetinden dolayı bant maksimumlarının tam belirlenmesi oldukça zordur. Bu durumu ortadan kaldırmak için ilgili spektrumların ya ikinci türevleri alınarak ya da uygun bilgisayar programları yardımıyla bileşenlerine ayrılarak bant maksimumları tam bir şekilde belirlenmektedir. PyY bileşiğine ait Şekil 4.12'de verilen absorpsiyon spektrumlarının ikinci türev spektrumları Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.13. Farklı konsantrasyonlarda PyY'nin 17,0 mg/L grafen oksit dispersiyonlarındaki absorpsiyon spektrumlarının ikinci türevleri

Şekil 4.13'de verilen spektrumlar incelendiğinde yukarıda bahsedilen H-dimer ve H-agregat bantlarının dye konsantrasyonuna bağlılığı ikinci türev spektrumlarıyla daha net bir şekilde görülmektedir. Bütün bant maksimumlarında bir maviye kaymanın olduğu göze çarpmaktadır. Sonuç olarak PyY'nin $1,0 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonunda monomer bandı 550 nm'de, H-dimer bandı 513 nm'de ve H-agregat bandı ise 481 nm'de olduğu ikinci türev spektrumlarından anlaşılmıştır. Bu bant maksimumları PyY'nin $1,0 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonu için Origin programı kullanılarak da istatistiksel olarak absorpsiyon spektrumu bileşenlerine ayrıldı (Şekil 4.14).



Şekil 4.14. PyY'nin $1,0 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonunda 17,0 mg/L grafen oksit dispersiyonunda alınan absorpsiyon spektrumunun bileşenlerine ayrılması.

Şekil 4.14 dikkatlice incelendiğinde burada elde edilen bant maksimumlarının ikinci türev spektrumunda konsantrasyon için elde edilen ile aynı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca Şekil 4.14'de verilen spektrumlar kullanılarak PyY'nin H-agregat yapısı için α açısı değeri hesaplandı. Bu amaçla 4.1 denklemi kullanıldı.

$$\frac{f_A}{f_M} = \tan^2 \left\{ \frac{(180-\alpha)}{2} \right\} \quad (4.1)$$

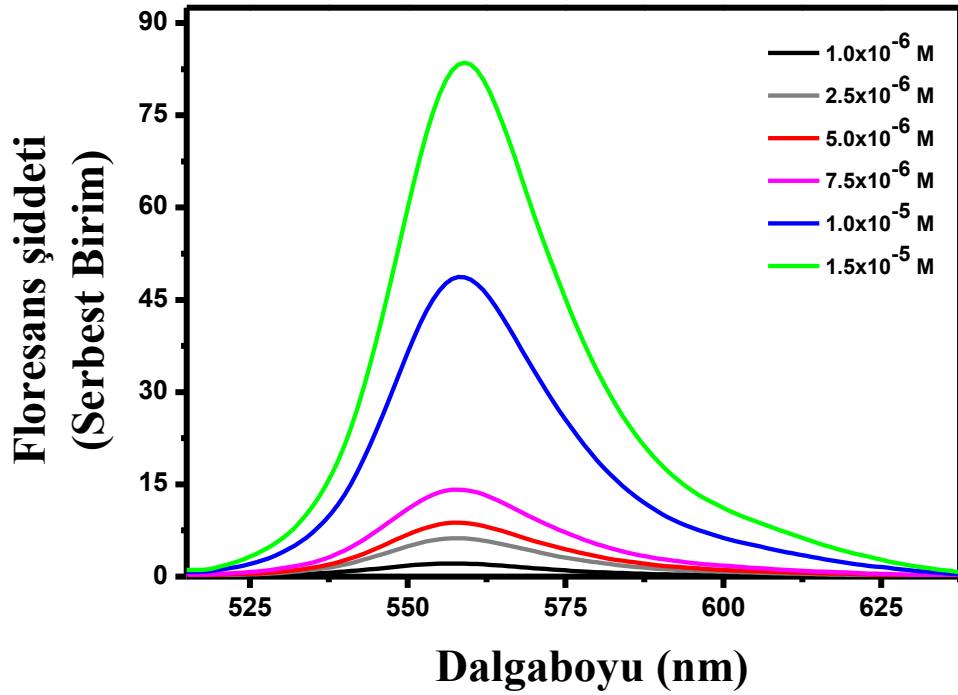
Burada f_A ve f_M sırasıyla agregatın ve monomerin osilatör gücünü göstermektedir. Osilatör gücü,

$$f = 4,3172 \times 10^{-9} \int \epsilon dv \quad (4.2)$$

denklemleriyle belirlenebilir (Arık and Onganer 2003). Bu denklem kullanılarak $1,0 \times 10^{-5}$ M PyY konsantrasyonunda grafen oksit ortamındaki agregat yapısı için α değeri $78,4^\circ$

olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu değer oluşan yapının H-agregat olduğunu göstermektedir.

Grafen oksit tabaklarının floresans bileşiklerin floresans şiddetinde bir kuençleşmeye neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenle PyY'nin grafen oksitli ortamda floresans özelliklerinin nasıl olacağı floresans spektroskopisi yardımıyla incelendi. PyY'nin $1,0 \times 10^{-6}$ M- $1,5 \times 10^{-5}$ M konsantrasyon aralığında 17,0 mg/L grafen oksitin sulu dispersiyonunda elde edilen floresans spektrumları Şekil 4.15'te verilmiştir.

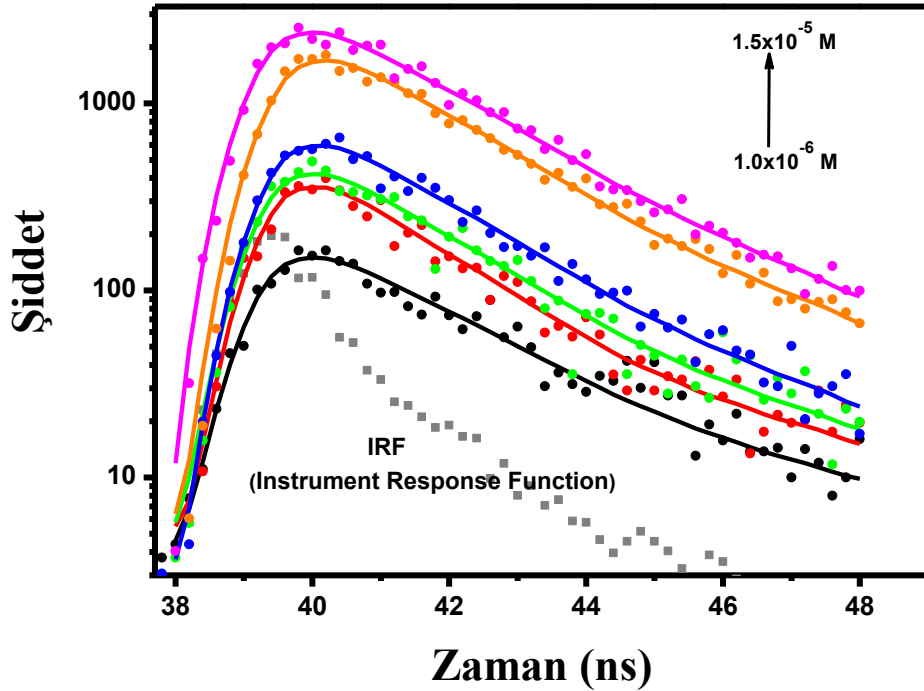


Şekil 4.15. Farklı konsantrasyonlarda PyY'nin 17,0 mg/L grafen oksit içeren sulu dispersiyonlarındaki floresans spektrumları

Floresans spektrumları alınırken uyarma dalga boyu 500 nm olarak kullanılmıştır. PyY dye bileşiminin saf su içerisinde oldukça güçlü floresans özelliğinin olduğu bilinmektedir (Arık and Onganer 2003). Oldukça seyreltik şartlarda (10^{-7} M) PyY'nin floresans spektrumunun bant maksimumu 570 nm'de oluşmuştur. Şekil 4.15'de verilen floresans spektrumları incelendiğinde, bütün konsantrasyonlarda floresans bant maksimumunun 558 nm'de oluştuğu belirlenmiştir. Dye bileşiminin konsantrasyonunun

artmasıyla $7,5 \times 10^{-6}$ M'a kadar floresans şiddetinde az miktarda artış gözlenirken daha yüksek konsantrasyonlarda floresans şiddetinin oldukça fazla arttığı Şekil 4.15'den görülmektedir. Bu durum absorpsiyon spektrumlarının yorumlandığı kısımda açıklandığı gibi konsantrasyon artışıyla birlikte grafen oksit üzerine adsorplanamayan çözelti ortamında serbest hareket edebilen dye moleküllerinden kaynaklanmaktadır.

PyY'nin grafen oksit ile etkileşmesinin sonucunda floresans yaşam ömürlerinin ve kuantum verimlerinin nasıl değişeceği de oldukça önemli bir durumdur. PyY'nin farklı ortamlarda floresans yaşam ömürlerini belirlemek amacıyla 500 nm uyarma dalga boyunda floresans durulma spektrumları alındı. PyY'nin 17,0 mg/L grafen oksit içeren sulu çözeltilerinde alınan floresans durulma spektrumları ve fitleri Şekil 4.16'da verilmiştir.



Şekil 4.16. Farklı konsantrasyonlarda PyY'nin 17,0 mg/L grafen oksit içeren sulu dispersiyonlarındaki floresans durulma spektrumları ve fitleri

Burada IRF ile gösterilen spektrum cihazın ölçüm yapılan şartlarda cevabı olup numune kabında saf su varken ve uyarma ile emisyon dalga boylarının aynı olduğu durumda

alınmıştır. IRF önemli olup numunelerin floresans yaşam ömürlerini hesaplamada kullanılmaktadır. Yapılan hesaplamalarla ilgili şartlar altında PyY'nin floresans yaşam ömür değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4.1. PyY'nin grafen oksit sulu çözeltisinde hesaplanan kuantum verimi, floresans yaşam ömür ve bazı spektroskopik değerleri

$[PyY]$ (M)	Monomer	H-dimer	H-agregat	Φ_f	τ (ns)	X^2
$1,0 \times 10^{-6}$	556nm	516 nm	–	0,056	1,50	1,1
$2,5 \times 10^{-6}$	555 nm	516 nm	483 nm	0,044	1,30	1,0
$5,0 \times 10^{-6}$	555 nm	516 nm	483 nm	0,039	1,25	1,1
$7,5 \times 10^{-6}$	553 nm	515 nm	483 nm	0,040	1,32	1,1
$1,0 \times 10^{-5}$	550 nm	513 nm	481 nm	0,062	1,33	1,1
$1,5 \times 10^{-5}$	550 nm	511 nm	481 nm	0,079	1,43	1,0

PyY'nin seyreltik şartlarda floresans yaşam ömrü hesaplanmış ve 1,92 ns olarak rapor edilmiştir (Arık *et al.* 2009). Çizelge 4.1 dikkate alındığında bütün konsantrasyonlarda elde edilen PyY'nin floresans yaşam ömür değerleri 1,92 ns'den küçüktür. Bu durum grafen oksitin floresans kuençir özelliğinden ve dye bileşiğinin konsantrasyonuna bağlı olarak gözlenen floresans özelliği olmayan agregat yapısından kaynaklanmaktadır. Çünkü H-agregat yapıların varlığı hızlı olan radyasyonsuz geçişleri daha favori kılmaktadır.

Materyallerin floresans etkinliği ile ilgili en önemli parametrelerden biri kuantum verimidir. Yine seyreltik şartlar altında PyY'nin floresans kuantum veriminin oldukça yüksek olduğu bilinmektedir. Bu değer 0,35 olarak literatürde verilmiştir (Arık *et al.* 2009). 3.2 denklemine göre hesaplanan PyY'nin kuantum verimi değerleri Çizelge 4.1'de verilmiştir. Sulu ortamda grafen oksit katıldığında PyY'nin floresans kuantum verimlerinde önemli oranda azalma olduğu belirlenmiştir. Bu durum grafen oksitin

PyY'nin floresans etkinliğini önemli oranda azalttığını göstermiştir. Sonuç olarak PyY'nin sulu ortamda grafen oksitle etkileşmesi bu bileşiğin hem spektral değerlerinde hem de fotofiziksel parametrelerinde önemli oranda değişikliğe neden olmuştur.

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında literatürde iyi bilinen modifiye Hummers metoduna göre doğal grafitten grafen oksit sentezlenmiştir. Sentezlenen grafen oksit TEM, SEM, EDX, TGA, AFM ve Raman spektroskopik teknikleriyle karakterize edilmiştir. Hazırlanan grafen oksit kullanılarak sulu ortamda kolay bir yöntemle uzun süre kararlı kalan grafen oksit-PyY kompozitleri hazırlanmıştır. Sulu ortamda negatif yüzey yüküne sahip grafen oksit tabakalarının karşıt yüklü dye bileşiklerini çekici özelliğinden dolayı hızlı bir adsorpsiyonla grafen oksit-PyY kompozitleri sulu ortamda oluşmuştur. Bu etkileşimde etkin olan kuvvetlerin π - π ve elektrostatik etkileşimler olduğu belirlenmiştir. AFM sonuçları PyY'nin adsorpsiyonunun büyük bir kısmının grafen oksit tabakalarının kenar bölgelerinde bulunan karboksil gruplarından etkileşime girdiğini göstermiştir. Bu sonuç yapılan FTIR çalışmasında, grafen oksit için yaklaşık 1732 cm^{-1} elde edilen C=O gerilimine ait IR bandının PyY adsorpsiyonu sonunda kaybolmasıyla desteklenmiştir. Sulu ortamda grafen oksit tabakaları ile PyY moleküllerinin etkileşmesiyle oldukça düşük PyY konsantrasyonlarında dye bileşiğinin floresans özellik göstermeyen H-agregat yapısının oluşmasına neden olduğu belirlenmiştir. Bu bileşiğin saf su içerisinde oldukça yüksek konsantrasyonlarda dahi zor elde edilen H-agregat yapısının daha düşük konsantrasyonlarda grafen oksit ortamında elde edilmesi, dye bileşiğinin grafen oksit tabakalarına bölgesel adsorpsiyonu sonucu olduğu anlaşılmıştır. PyY'nin grafen oksitli ortamda floresans özelliği olmayan H-agregat yapısının oluşmasının bu bileşiğin kuantum verimlerinde ve floresans şiddetlerinde azalmaya neden olduğu belirlenmiştir. Sonuç olarak, sulu ortamda grafen oksit tabakalarının dye bileşiklerinin agregat yapılarının oluşturulması için bir platform olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

- Acar, M., 2013. Düzenli yapılarda tiazin türevi bileşiklerin moleküler davranışları. Doktora tezi, Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum
- Arık, M. and Onganer, Y. 2003. Molecular excitons of Pyronin B and Pyronin Y in colloidal silica suspension. *Chemical Physics Letters*, 375, 126-133.
- Arık, M., Meral, K., Onganer, Y., 2009. Effect of surfactants on the aggregation of pyronin B and pyronin Y in aqueous solution. *Journal of luminescence*, 129(6), 599-604.
- Balapanuru, J., Yang, J. X., Xiao, S., Bao, Q., Jahan, M., Polavarapu, L., Wei, J., Xu, Q. H., Loh, K. P., 2010. A graphene oxide-organic dye ionic complex with DNA-sensing and optical-limiting properties. *Angew Chem Int Ed Engl*, 49, 6549-53.
- Barkauskas, J., Stankeviciene, I., Daksevic, J., Padarauskas, A., 2011. Interaction between graphite oxide and Congo red in aqueous media. *Carbon*, 49, 5373-5381.
- Castro Neto, A.H., Guinea, F., Peres, N.M.R., Novoselov, K.S., Geim, A.K., 2009. The electronic properties of graphene. *Reviews of modern physics*, 81(1), 109-162.
- Dimiev, A.M., Tour, J.M., 2014. Mechanism of graphene oxide formation. *Acs Nano*, 8(3), 3060-3068.
- Dreyer, D.R., Park, S., Bielawski, C.W., Ruoff, R.S., 2010, The chemistry of graphene
- Kasha, M., Rawls, H.R., and El-Bayoumy, M.A., 1965. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure Appl. Chem.* 11, 371-392
- Katsnelson, M.I., 2007. Graphene: carbon in two dimensions. *Materials today*, 10 (1-2), 20-27.
- Lakowicz, J.R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 1983. Plenum.
- Marcano, D.C., Kosynkin, D.V., Berlin, J.M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L.B., Lu, W., Tour, J.M. 2010. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS. Nano*, 4 (8), 4806-4814.
- McRae, E.G., Kahsa, M., 1963. *Phys.Process. Radiation Biol., Proc.Intern.Symp., Mich. State Univ., 23-42, USA.*
- Meral, K., 2004. Pyronin B ve Pyronin Y'nin Polistiren Sülfonatlı ortamda Fotofiziksel Özelliklerin İncelenmesi. Yüksek lisans tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Meral, K., Yılmaz, N., Kaya, M., Tabak, A., Onganer, Y. 2011. The molecular aggregation of pyronin y in natural bentonite clay suspension. *Journal of Luminescence*, 131, 2121-2127.
- Metin, O., Kayhan, E., Ozkar, S., Schneider, J. J., 2012, Palladium nanoparticles supported on chemically derived graphene: An efficient and reusable catalyst for the dehydrogenation of ammonia borane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 8161-8169.
- Metin, Ö., Aydoğan, Ş., Meral, K., 2014. A new route for the synthesis of graphene oxide-Fe₃O₄ (GO-Fe₃O₄) nanocomposites and their Schottky diode applications. *Journal of alloys and compounds*, 585, 681-688.
- Mishra, A., Behera, R.K., Behera, P.K., Mishra, B.K., Behera, G.B., 2000. Cyanines during the 1990s: A Review. *Chem. Rev.* 100, 1973-2011.

- Narayanan, R., Deepa, M., Srivastava, A.K., 2012. Nanoscale connectivity in a TiO₂/CdSe quantum dots/functionalized graphene oxide nanosheets/Au nanoparticles composite for enhanced photoelectrochemical solar cell performance. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 767-778.
- Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S. V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S. V., Grigorieva, I. V., Firsov, A. A., 2004. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 306, 666-669.
- Onganer, Y., Quitevis, E.L., 1992. Effect of solvent on nonradiative processes in xanthene dyes-pyronin-B in alcohols and alcohol water mixtures. *Journal of physical chemistry*, 96(20), 7996-8001.
- oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 39 (1), 228-240.
- Paredes, J.I., Villar-Rodil, S., Martinez-Alonso, A., Tascon, J.M.D. 2008. Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*, 24, 10560-10564.
- Petersen, S., Glyvradal, Mç, Boggild, P., Hu, W.P., Feidenhans'l, R., Laursen, B.W., 2012. Graphene Oxide as a Monoatomic Blocking Layer. *ACS Nano*, 6, 8022-8029.
- Ramesha, G. K., Kumara, A. V., Muralidhara, H. B., Sampath, S., 2011. Graphene and graphene oxide as effective adsorbents toward anionic and cationic dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 361, 270-277.
- Ren, H., Kulkarni, D.D., Kodiyath, R., Xu, W., Choi, I., Tsukruk, V.V., 2014. Competitive adsorption of Dopamine and Rhodamine 6G on the surface of graphene oxide. *ACS. Appl. Mater. Interfaces*, 6, 2459-2470.
- Valeur, B., 2002. *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Wang, X., Bai, H., Shi, G., 2011. Size fractionation of graphene oxide sheets by ph-assisted selective sedimentation. *Journal of the american chemical society*, 133, 6338-6342.
- Xu, Y., Zhao, L., Bai, H., Hong, W., Li, C., Shi, G., 2009. Chemically converted graphene induced molecular flattening of 5,10,15,20-tetrakis(1-methyl-4-pyridinio)porphyrin and its application for optical detectio of cadmium(II) ions. *Journal of the american chemical society*, 131, 13490-13497.
- Zhang, H., Wang, J., Yan, Q., Zheng, W., Chen, C., Yu, Z., 2011. Vacuum-assisted sythesis of graphene from thermal exfoliation and reduction of graphite oxide. *Journal of materials chemistry*, 21, 5392-5397.
- Zhang, J., Zhang, F., Yang, H., Huang, X., Liu, H., Zhang, J., Guo, S., 2010. Graphene oxide as a matrix for enzyme immobilization. *Langmuir*, 26 (9), 6083-6085.
- Zhang, L. L., Zhao, X., Stoller, M. D., Zhu, Y. W., Ji, H. X., Murali, S., Wu, Y. P., Perales, S., Clevenger, B., Ruoff, R. S., 2012. Highly Conductive and Porous Activated Reduced Graphene Oxide Films for High-Power Supercapacitors. *Nano Letters*, 12, 1806-1812.
- Zhou, P., Lee, R., Claye, A., Fischer, J. E., 1998. Layer disorder in carbon anodes. *Carbon*, 36(12), 1777-1781.
- Zhu, X. J., Zhu, Y. W., Murali, S., Stollers, M. D., Ruoff, R. S., 2011. Nanostructured Reduced Graphene Oxide/Fe₂O₃ Composite As a High-Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries. *ACS Nano*, 5, 3333-3338.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Rize’de doğdu. İlk ve orta öğrenimini Rize’de tamamladı. 2006 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi, Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği Bölümü’nden 2011 yılında ve 2012 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü’nden 2013 yılında mezun oldu. 2011 yılında Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya bilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü’nde öğrenci olarak çalışmalarına devam etmektedir.