

**PYRONİN B VE PYRONİN Y BİLEŞİKLERİNİN  
POLİVİNİL ALKOL İÇEREN SULU ORTAMDA  
FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**Bahri GÜR**

**Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Anabilim Dalı  
Yrd. Doç. Dr. Kadem MERAL  
2010  
Her hakkı saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**PYRONİN B VE PYRONİN Y BİLEŞİKLERİNİN POLİVİNİL  
ALKOL İÇEREN SULU ORTAMDA FOTOFİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Bahri GÜR**

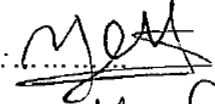
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ERZURUM  
2010**

**Her hakkı saklıdır**

**Yrd. Doç. Dr. Kadem MERAL** danışmanlığında, **Bahri GÜR** tarafından hazırlanan bu çalışma 07 / 07 / 2010 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

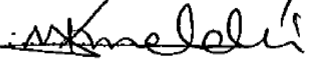
Başkan : Prof. Dr. Yavuz ONGANER

imza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Kadem MERAL

imza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mutlu KUNDAKÇI

imza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

.....

Prof. Dr. Ömer AKBULUT

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### **PYRONİN B VE PYRONİN Y BİLEŞİKLERİNİN POLİVİNİL ALKOL İÇEREN SULU ORTAMDA FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ** Bahri GÜR

Atatürk Üniversitesi  
Fen bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Kadem MERAL

Ksanten türevi boyar madde olan Pyronin B (PyB) ve Pyronin Y (PyY) bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri saf su ve polivinil alkol içeren sulu ortamlarda absorpsiyon, durgun hal ve zamana bağlı floresans spektroskopik teknikleri kullanılarak incelendi. Alınan absorpsiyon spektrumlarına göre saf suda seyreltik şartlarda pyronin bileşiklerinin monomerik formda olduğu, dye konsantrasyonlarının artırılmasıyla monomerin absorpsiyon bandına göre mavi bölgede yer alan H-agregat bandının oluştuğu belirlenmiştir. Saf su ortamına değişik miktarlarda polivinil alkol (PVA) ilave edilmesiyle H-agregat yapının bozulduğu absorpsiyon spektrumlarıyla belirlendi. Yapılan floresans spektrum çalışmalarından, oluşan H-agregatların pyronin bileşiklerin floresans şiddetinde bir azalmaya neden olduğu belirlenmiştir. Fakat çözeltiye PVA'nın ilavesiyle H-agregat yapıların bozulması pyronin bileşiklerinin floresans şiddetinde bir artışa neden olmuştur. Ayrıca PVA ilavesi PyB ve PyY'nin monomerik absorpsiyon ve emisyon maksimumlarının kırmızıya kaymasına neden olmuştur. Pyronin bileşikleri absorpsiyon ve floresans özelliklerinde çeşitli çözelti ortamlarında meydana gelen değişiklikler eksiton teorisi dikkate alınarak yorumlanmıştır. Elde edilen spektroskopik verilerden hesaplanan kuantum verimleri ve floresans ömürlerinin yanı sıra alınan uyarma spektrumları ile pyronin bileşiklerinin farklı ortamlardaki moleküler davranışı aydınlatılmıştır.

**2010, 83 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Ksanten dye bileşikleri, eksiton teorisi, H-agregat, J-agregat, floresans ömür, polivinil alkol (PVA)

## ABSTRACT

Master Thesis

### AN INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF PYRONIN B AND PYRONIN Y IN AQUEOUS MEDIA CONTAINING POLYVINYL ALCOHOL

Bahri GÜR

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

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Kadem MERAL

Optical properties of Pyronin B (PyB) and Pyronin Y (PyY) which are xanthene derivatives in pure water and polyvinyl alcohol solutions were investigated by using molecular absorption, steady state and time-resolved fluorescence spectroscopy techniques. According to the obtained spectroscopic findings, when pyronins at their diluted concentrations are monomeric forms in aqueous solution, it was observed that they were to form H-aggregates, a new blue-shifted absorption band compared to the monomer absorption band, by increasing dye concentration. It is obtained that H-aggregate forms were decomposed by adding of PVA to aqueous solution from their absorption spectra. As can be seen fluorescence studies, it was observed that the formed H-aggregates caused to decreased intensity of pyronin dyes. But, the decomposition of H-aggregates with adding PVA to aqueous solution caused to increase intensity of pyronin. Additionally, the addition resulted in a red-shift of maxima of monomeric absorption and fluorescence spectra. The chances of absorption and fluorescence properties of pyronins in different media were interoperated according to molecular exciton theory. Molecular behaviors of pyronins in different media were elucidated with the obtained excitation spectra as well as the fluorescence lifetime and quantum yields calculated from the obtained spectroscopic findings.

**2010, 83 pages**

**Keywords:** Xanthene dye compounds, exciton theory, H aggregates, J aggregates, Fluorescence lifetime, Polyvinyl (alcohol) (PVA)

## TEŞEKKÜR

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

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, başlangıcından sonuna kadar, gerekli bütün yardım, tavsiye ve yönlendirmeleri yapan, karşılaştığım problemlerin çözümünde deneyimlerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Kadem MERAL'e katkılarından dolayı teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım esnasında bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan, eğitimim süresince yardımlarını esirgemeyen, saygıdeğer hocam Sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER'e teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ARIK'a teşekkür ederim. Tez çalışmam süresince ilgili yardımlarından dolayı Sayın Arş. Gör. Mahmut TOPRAK'a, Sayın Arş. Gör. Ebru BOZKURT'a , Sayın Arş. Gör. Tuğba ŞENGÜL'e, Sayın Arş. Gör. Burcu Meryem AYDIN'a ve Sayın Uzman Murat ACAR'a,

Çalışmalarım esnasında her türlü imkânı sağlayan Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanlığına, Kimya Bölüm Başkanlığına,

Manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen eşime de teşekkürü borç bilirim.

Bahri GÜR

Haziran 2010

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
<b>1. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
1.1 Moleküler Dimerin Yapısı.....	8
1.1.1. Sandwich (paralel ) yapı..	10
1.1.2. Head to tail (baş-kuyruk) yapı	11
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ.....</b>	<b>23</b>
<b>3. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>35</b>
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	35
3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar.....	35
3.3 Numunelerin Hazırlanması.....	35
3.3.1. Polivinil Alkol (PVA) Çözeltilerinin Hazırlanması	36
3.4. Metodlar.....	37
3.4.1. Absorpsiyon ve Floresans Spektrumlarının Alınması.....	37
3.4.2. Floresans Ömür Ölçümleri.....	37
3.4.3. Kuantum Veriminin Hesaplanması	39
<b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....</b>	<b>41</b>
4.1. Pyronin B ve Pyronin Y'nin Polivinil Alkol ile Etkileşimi	44
<b>5. SONUÇ.....</b>	<b>79</b>
KAYNAKLAR.....	81
ÖZGEÇMİŞ.....	84

## SİMGELER DİZİNİ

$D_s$	Numunenin düzeltilmiş floresans spektrumu altında kalan alan
$D_r$	Referansın düzeltilmiş floresans spektrumu altında kalan alan
$h$	Planck sabiti
$k_{ic}$	İç dönüşüm olayının hız sabiti
$k_{isc}$	Sistemler arası geçiş olayının hız sabiti
$k_{nr}$	Işımasız geçiş hız sabiti
$k_R^S$	Singlet uyarılmış halde meydana gelen kimyasal reaksiyonun hız sabiti
$k_R^T$	Triplet uyarılmış halde meydana gelen kimyasal reaksiyonun hız sabiti
$k_r$	Işımalı geçiş hız sabiti
$n_r$	Referansın çözücüsünün kırılma indisi
$n_s$	Numunenin çözücüsünün kırılma indisi
$ns$	Nanosaniye
$nm$	Nanometre
$OD_r$	Referansın uyarılma dalga boyunda ölçülen optik yoğunluğu
$OD_s$	Numunenin uyarılma dalga boyunda ölçülen optik yoğunluğu
$S_0$	Singlet temel hal
$S_1$	Singlet 1. uyarılmış elektronik enerji seviyesi
$S_2$	Singlet 2. uyarılmış elektronik enerji seviyesi
$T_1$	Triplet 1. uyarılmış elektronik enerji seviyesini
$T_2$	Triplet 2. uyarılmış elektronik enerji seviyesi
$\lambda_{abs}$	Absorpsiyon dalga boyu
$\lambda_{ex}$	Örneklerin uyarılma dalga boyu
$\epsilon$	Molar absorpsiyon katsayısı
$\tau_{fl}$	Floresans ömrü
$\Phi_f$	Floresans kuantum verimi
$\Phi_s$	Numunenin floresans kuantum verimi
$\Phi_r$	Referans bileşiğin floresans kuantum verimi
$\Psi_0$	Dimerin temel hal dalga fonksiyonu
$\Psi_+$	Dimerin birinci uyarılmış simetrik hal dalga fonksiyonu
$\Psi_-$	Dimerin birinci uyarılmış asimetrik hal dalga fonksiyonu
$\nu$	Frekans



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Bazı dye bileşiklerinin moleküler yapısı.....	1
Şekil 1.2. Absorpsiyon band şiddetinin ve dalgaboyu maksimum kaymalarının temsili gösterimi.....	2
Şekil 1.3. H ve J-agregat yapılarının monomere göre temsili absorpsiyon spektrumları.....	5
Şekil 1.4. H ve J-agregat yapıda monomer moleküllerinin düzenlenmesi.....	6
Şekil 1.5. Fiziksel ve kimyasal dimerlerin temsili gösterimi.....	9
Şekil 1.6. Moleküler dimerlerin enerji diyagramları.....	9
Şekil 1.7. Pyronin B ve Pyronin Y bileşiklerinin moleküler yapıları.....	13
Şekil 1.8. Polivinil Alkol (PVA)'nın moleküler yapısı.....	14
Şekil 1.9. Elektromanyetik radyasyonun dalga boyu, manyetik alan, elektrik alan ve yayılma yönünün genel gösterimi.....	17
Şekil 1.10. Orbitalerde elektronların durumu ve uyarılması sonucunda gözlenen davranışları.....	19
Şekil 1.11. Jablonski Diyagramı.....	20
Şekil 4.1. Saf suda PyB'nin farklı konsantrasyonlarda alınan absorpsiyon spektrumları.....	41
Şekil 4.2. Saf suda PyY'nin farklı konsantrasyonlarda alınan absorpsiyon spektrumları.....	42
Şekil 4.3. 0,01 g/100 mL PVA çözeltisinde PyB'nin farklı konsantrasyonlarda alınan absorpsiyon spektrumları.....	44
Şekil 4.4. 10 g/100 mL PVA çözeltisinde PyB'nin farklı konsantrasyonlarda alınan absorpsiyon spektrumları.....	46
Şekil 4.5. Saf su ve değişik miktarlarda PVA içeren çözeltilerde $1,0 \times 10^{-4}$ M PyB için normalize absorpsiyon spektrumları.....	47
Şekil 4.6. PyB'nin H-agregat bandının şiddetinin PVA miktarı ile değişimi.....	48
Şekil 4.7. 0,01 g/100 mL PVA çözeltisinde PyY'nin farklı konsantrasyonlarda alınan absorpsiyon spektrumları.....	49

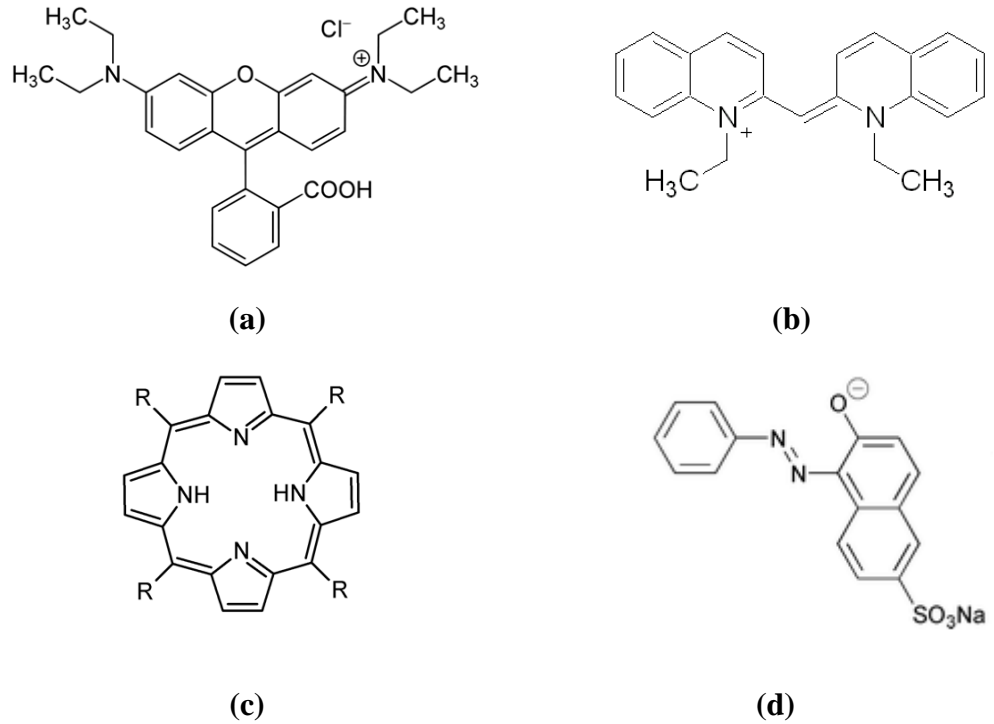
Şekil 4.8. 10 g/100 mL PVA çözeltisinde PyY'nin farklı konsantrasyonlarda alınan absorpsiyon spektrumları.....	50
Şekil 4.9. Saf su ve değişik miktarlarda PVA içeren çözeltelerde $1,0 \times 10^{-4}$ M PyY için alınan normalize absorpsiyon spektrumları.....	51
Şekil 4.10. PyY'nin H-agregat bandının PVA miktarı ile değişimi.....	52
Şekil 4.11. PyB ve PyY'nin türev spektrumları.....	54
Şekil 4.12. Saf suda PyB'nin farklı konsantrasyonlarda alınan floresans spektrumları.....	56
Şekil 4.13. 0,01 g/100 mL PVA çözeltisinde PyB'nin farklı konsantrasyonlarında alınan floresans spektrumları.....	57
Şekil 4.14. 10 g/100 mL PVA çözeltisinde PyB'nin farklı konsantrasyonlarında alınan floresans spektrumları.....	58
Şekil 4.15. Saf suda PyY'nin farklı konsantrasyonlarda alınan floresans spektrumları.....	59
Şekil 4.16. 0,01 g/100 mL PVA çözeltisinde PyY'nin farklı konsantrasyonlarında alınan floresans spektrumları.....	61
Şekil 4.17. 10 g/100 mL PVA çözeltisinde PyY'nin farklı konsantrasyonlarında alınan floresans spektrumları .....	62
Şekil 4.18. a) PyB'nin saf su içerisinde alınan floresans durulma spektrumları ve fitleri b) PyY'nin saf su içerisinde alınan floresans durulma spektrumları ve fitleri.....	66
Şekil 4.19. Farklı konsantrasyonlarda PyB'nin saf su (a), seyreltik PVA (b) ve derişik PVA çözeltisinde (c) alınan uyarma spektrumları.....	74
Şekil 4.20. Farklı konsantrasyonlarda PyY'nin saf su (a), seyreltik PVA (b) ve derişik PVA çözeltisinde (c) alınan uyarma spektrumları.....	77

## ÇİZELGELER DİZİNİ

- Çizelge 4.1. Saf su ve PVA içeren sulu ortamlarda farklı PyB ve PyY konsantrasyonlarında hesaplanan floresans kuantum verimleri ( $\Phi_f$ )..... 63
- Çizelge 4.2. Saf su ve çeşitli PVA çözeltilerinde PyB'nin floresans ömür değerleri ( $\tau$ ), ışımali geçiş sabiti ( $k_r$ ) ve ışımaz geçiş hız sabiti ( $k_{nr}$ ) değerleri.....68
- Çizelge 4.3. Saf su ve çeşitli PVA çözeltilerinde PyY'nin floresans ömür değerleri ( $\tau$ ), ışımali geçiş sabiti ( $k_r$ ) ve ışımaz geçiş hız sabiti ( $k_{nr}$ ) değerleri.. ....70

## 1. GİRİŞ

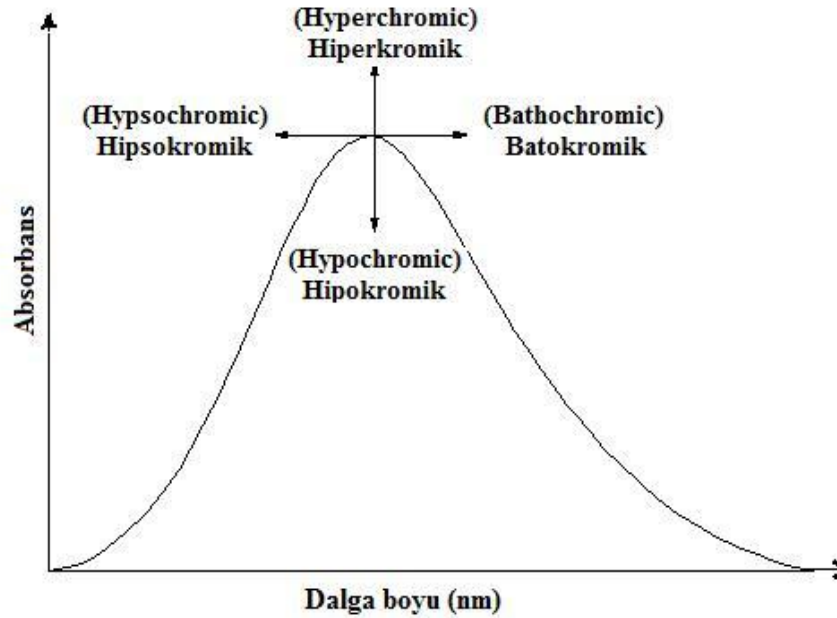
Renk veren maddelerin genel adı olan ve çeşitli alanlarda kullanılan dye (boyar madde) bileşiklerinin sayısı oldukça fazladır. Son yıllarda fonksiyonel dye bileşiklerinin yeni türevlerinin sentezi ve kullanım alanları üzerine araştırma çalışmaları artarak devam etmektedir. Bu durum, dye bileşiklerinin düşük maliyetle elde edilebilir olması ve pek çok kullanım alanının bulunmasının doğal bir sonucu olarak yorumlanmaktadır. Genel olarak dye bileşikleri 400-700 nm dalga boyu aralığında yani görünür bölgede ışık absorpsiyon ve emisyonu ile karakterize edilmektedir. Bunlar arasında sayılabilecek en önemli dye bileşikleri ksanten türevleri, siyanin, tiyonin, porfirin ve azo bileşikleridir. Sıklıkla araştırma çalışmalarında yer alan bazı dye bileşiklerinin moleküler yapıları aşağıda verilmiştir (Şekil 1.1).



**Şekil 1.1.** Bazı dye bileşiklerinin moleküler yapısı;

\* a) Ksanten türevi b) Siyanin bileşiği c) Porfirin bileşiği d) Azo bileşiği

Şekil 1.1’de verilen bu dye bileşikleri üzerlerinde en çok çalışılan (türevlendirme ve pek çok uygulama alanı bulunan bileşikler) moleküllerden seçilmiştir. Dye bileşiklerinin absorpsiyonu genellikle görünür bölgede yer aldığından bu özellikleri çeşitli nedenlerden dolayı değişebilmektedir. Bulunduğu çevrenin etkisi ve farklı fonksiyonel gruplar eklenmesiyle dye bileşiklerinin absorpsiyon karakteristikleri değişmektedir. Bu değişiklikler; çözücü veya süstitüye grup etkisiyle absorpsiyon maksimum değerinin daha uzun dalga boylu bölgeye kayması, kırmızıya kayma (bathochromic) veya daha kısa dalga boylu bölgeye kayması, maviye kayma (hypsochromic) olarak isimlendirilmektedir. Kırmızıya ve maviye kaymanın yanı sıra dye molekülleri bulunduğu çevrenin etkisiyle molar absorpsiyon katsayısının şiddetinde yani absorpsiyon şiddetinde bir azalma (hypochromic) veya bir artma (hyperchromic) gözlenebilir. Dye bileşiklerinin absorpsiyon spektrumlarında gözlenen bu değişiklikler Şekil 1.2’de temsili olarak gösterilmiştir.



**Şekil 1.2.** Absorpsiyon band şiddetinin ve dalgaboyu maksimum kaymalarının temsili gösterimi (Zollinger 2003).

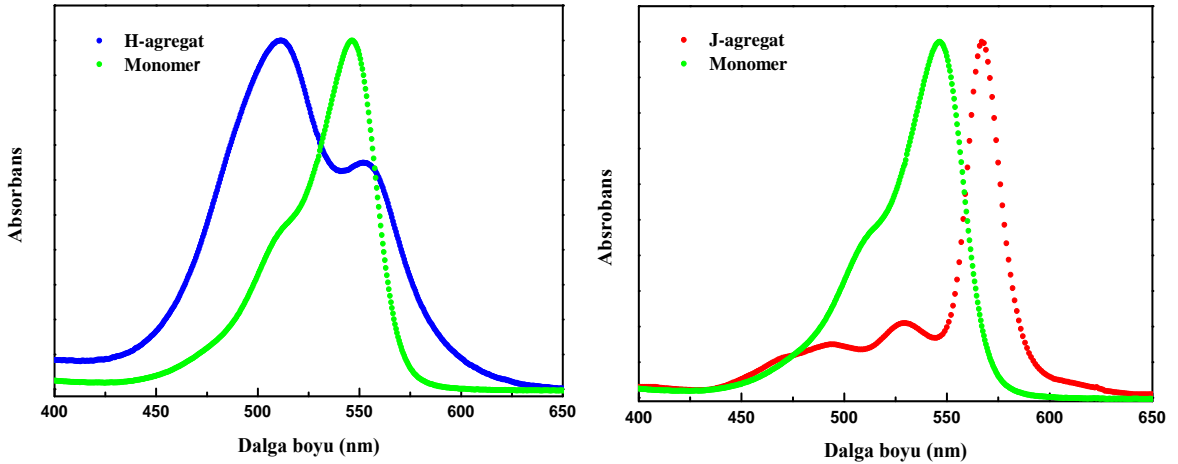
Bu durumla ilgili olarak yapılan bir çalışmada, 3,3'-disulfopropyl-4,5,4',5'-dibenzo-9-methyl-thiacarbocyanine triethylammonium salt (MTC) ve 3,3'-disulfopropyl-4,5,4',5'-dibenzo-9-phenyl-thiacarbocyanine triethylammonium salt (PTC) dye bileşiklerinin absorpsiyon karakteristiği çözücünün bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Bu bileşikler için sulu ortamda alınan absorpsiyon spektrumlarında maksimum absorbans değeri (monomer bant maksimumları) sırasıyla 574 nm ve 624 nm olarak belirlenmiştir. Aynı çalışma metanol ortamında yapıldığında PTC için absorpsiyon maksimumu 600 nm'de ve MTC için 650 nm'de gözlenmiştir. Ortaya çıkan bu sonuç çözücü etkisi ile açıklanmıştır (Zhang *et al.* 2008).

Dye molekülleri arasındaki etkileşmeler absorpsiyon spektrumlarında spektral kaymalara ve belirgin değişikliklere neden olur. Çünkü dye bileşiklerinin sulu çözeltilerde absorpsiyon özellikleri konsantrasyona oldukça bağlıdır. Dye konsantrasyonunun artırılmasıyla seyreltik dye konsantrasyonunda gözlenen monomerik absorpsiyon bandına göre daha uzun veya daha kısa dalgaboylu bölgede moleküllerin ışığı absorplamasını gösteren yeni bantlar oluşmaktadır. Absorpsiyon spektrumlarında gözlenen bu durum moleküler agregasyonla açıklanabilir.

Dye konsantrasyonunun absorpsiyon spektrumları üzerine etkisi ile ilgili yapılan bir çalışmada 1,1-dietil-2,2-siyan klorür (PIC-Cl) bileşiğinin seyreltik (50 µM) şartlarda saf su içerisinde alınan absorpsiyon spektrumunda absorpsiyon maksimumu 523 nm'de olan tek monomer bandı mevcut iken konsantrasyon iki katına çıkarıldığında, monomer bandına göre daha kısa dalgaboylu bölgede yeni bir bandın oluştuğu gözlenmiştir. Absorpsiyon maksimumu 485 nm'de olan bu yeni band H-agregat olarak isimlendirilmiştir. Dye konsantrasyonu 0,01 M'a kadar arttırıldığında absorpsiyon maksimumu 572 nm'de olan yeni bir bandın daha oluştuğu görülmüştür. Monomere göre daha uzun dalgaboylu bölgedeki oldukça keskin ve dar olan bu absorpsiyon bandı, J-agregat olarak isimlendirilmektedir (Horng 1992). Konsantrasyona bağlı olarak dye bileşiklerinde gözlenen bu tür değişimler NaCl, kolloidal silika, polielektrolit ve çeşitli misel sistemlerde seyreltik dye konsantrasyonunda da gözlenmiştir (Chen *et al.* 1988, 1989). Moleküler agregasyon; moleküllerin birbirleri ile elektrostatik etkileşmeleri

neticesinde belirli bir sıraya göre veya rastgele bir araya gelmeleri ile oluşan yapı olarak tanımlanabilir. Agregasyon oluşumları UV-Vis, IR, NMR ve yüksek hassasiyete sahip mikroskoplar gibi çeşitli spektroskopik teknikler kullanılarak belirlenebilmektedir (Walmsley 1992; Horng and Quitevis 2000).

Moleküler agregatlar, oluşum şekillerine göre H ve J-agregat olmak üzere iki isim altında bilinmektedirler. Bunların yanı sıra agregatlarla ilgili benzer özellikleri taşıyan ara yapıların da oluştuğu belirtilmiştir. H-agregat maviye kaymayı temsil etmekte olup ismini “hypsochromic” kelimesinden almıştır. J-agregat ise kırmızıya kaymayı temsil eder ve ismini bu tür bandı ilk gözleyen bilim insanlarından biri olan Jelly’nin adından almıştır. Bu tür bandı Jelly’den bağımsız olarak Scheibe’de gözlemiştir. Bu yüzden J-agregat Scheibe agregatı olarak da bilinir. Sistemlerde oluşan bu agregat yapılar absorpsiyon spektroskopisi tekniği ile kolaylıkla belirlenebilmektedir. H ve J-agregat yapıların absorpsiyon spektrumlarında monomerik absorpsiyon bandına göre nasıl ortaya çıktığını gösteren temsili spektrumlar Şekil 1.3’de verilmiştir.



**Şekil 1.3.** Monomer, H ve J-agregat yapılarının temsili absorpsiyon spektrumları (Meral 2004)

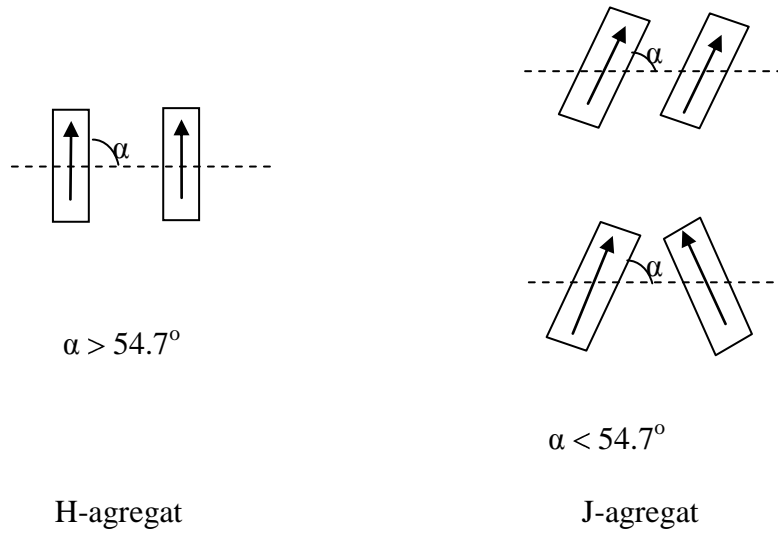
Şekilde 1.3’de verilen spektrumlara bakıldığında H ve J-agregat yapıların ilgili molekülün monomer bandına göre nasıl konumlandığı görülmektedir. Spektrumlara

göre iki agregat bandı birbiri ile kıyaslandığında J-agregat bandının daha dar buna karşın H-agregat bandının oldukça geniş olduğu görülmektedir. İki agregat yapı arasında gözlenen bu ayrımın yanı sıra bunlar arasındaki en önemli farklardan biri de genellikle H-agregatların floresans özelliğinin olmamasına karşın J-agregatların kuvvetli floresans özelliğinin olmasıdır (Chen *et al.* 1989). Ancak literatürde floresans özelliğe sahip bazı H-agregat yapılarının mevcut olduğu bildirilmiştir (Mandal and Pal 2000). Agregat yapıların özellikleri moleküler eksiton teorisi dikkate alınarak açıklanabilmektedir. Bu teoriye göre agregatların floresans özellik gösterip göstermemesi, agregat geometrisinin bir fonksiyonudur. Eksiton teorisi dikkate alındığında H ve J-agregat yapıdaki monomer molekülerinin yönelme (moleküler istiflenme) ve dipol-dipol etkileşimlerin beraberinde getirdiği değişik absorpsiyon ve floresans özelliklerine sahip olduğunu açıklar (McRae and Kasha 1963).

J-agregat monomerin absorpsiyon bandına göre kırmızı bölgeye kaymış, dar ve keskin absorpsiyon bandı ile karakterize edilebilir (Kunisawa *et al.* 1997). J-agregatların lineer ve non-lineer optik özelliklerinden dolayı son yıllarda optik materyal uygulamalarında kullanılabileceği belirtilmiştir (Kunisawa *et al.* 1997; Higgins *et al.* 1996). Agregatların fotoğrafçılıkta uzun zamandan beri kullanıldığı bilinmektedir (Sturmer *et al.* 1997). Ayrıca J agregatların gümüş halojenlerin uyarılmasında (fotosensitizasyonunda) ve non-lineer özelliklerinden dolayı laser uygulamalarında kullanılabileceği ifade edilmiştir (Chibisov *et al.* 1999; Minoshima *et al.* 1994). H-agregatlar da J-agregatlar gibi farklı optik özelliğe sahiptirler. Fakat H-agregatlar, uygun fabrikasyon şartlarının oluşturulamaması nedeniyle J-agregatlar gibi çok fazla uygulama alanı bulamamıştır. H-agregat yapıların ilgilenilen ortamda oluşması, türün kuantum veriminde azalmaya neden olmaktadır. Bu yüzden H-agregatlar şiddetli lazer ışığının elde edildiği dye lazerlerde kullanılmazlar (Chibisov *et al.* 1999). Dye agregatlar çözelti ortamında oluşabileceği gibi çeşitli katı yüzeylerde de oluşabileceği belirtilmiştir. Ayrıca çeşitli dye bileşiklerinde gözlenen agregat yapıların optik özelliklerinin izahı, fotosentetik bakteriler ve yeşil bitkilerde fotosentez olayının açıklamasında model sistemler olarak kullanılabilmektedir (Chibisov *et al.* 1999).



Optik özellikleri bakımından agregat yapılar arasındaki belirtilen farkların yanı sıra bu yapılarda yer alan monomer moleküllerin bir birlerine göre dizilişlerinin de farklı olduğu eksiton teorisiyle ifade edilmiştir. Bu farklılık H ve J-agregat yapılarda yer alan monomer moleküllerinin geçiş dipol momentinin agregat eksenine yaptığı açıdır. Agregatlar için bu açı değerleri ve moleküllerin yönelme durumları Şekil 1.4’de gösterilmektedir.



**Şekil 1.4.** H ve J-agregat yapıda monomer moleküllerinin düzenlenmesi (Meral 2004)

Şekil 1.4’de gösterilen  $\alpha$  açısı agregattaki monomerin geçiş dipol momentini ile moleküler eksenin yaptığı açıyı ifade etmektedir. Moleküler eksiton modeline göre, bu açının  $54.7^\circ$ ’den küçük olması J-agregat,  $54.7^\circ$ ’den büyük olması durumunda ise H-agregat yapının gerçekleştiğini göstermektedir (McRae and Kahsa 1963). Absorpsiyon spektrumları dikkate alınarak ilgili denklemler yardımıyla bu sınır açı değerinin hesaplanması oluşan agregat yapının türünün belirlenmesinde yardımcı bir parametredir.

Moleküler eksiton teorisine göre bir molekülün elektronik uyarılması, molekülün bir orbitalinden bir elektronun daha yüksek enerjili başka bir orbitale geçmesiyle olur. Molekülün uyarılmış halinde, bir elektron ve bir boşluğun aynı anda oluştuğu söylenebilir. Burada elektron ve boşluğun bir atomik mesafede kulomb etkileşmesi

sonucu birbiri etrafında yörüngesel hareket etmesi eksiton olarak adlandırılır. Ortaya çıkan bu eksiton hali spektrumlarda şiddette değişmelere, yarılmalara ve kaymalara neden olmaktadır. Eksiton kavramı ilk olarak, Frenkel (1931) tarafından, Argon kristallerde sıcaklıkla elektromanyetik radyasyonun dönüşümü ile alakalı olarak geliştirilmiştir. Daha sonra düşük sıcaklıklarda oldukça keskin, çubuk kristali naftalin spektrumlarının anlaşılması için 1948'de Davydov tarafından moleküler eksiton modeli önerilmiştir. Bu gelişmeden sonra bu model ile bir çok spektral çalışmalar yapılmıştır (McRae and Kasha 1963).

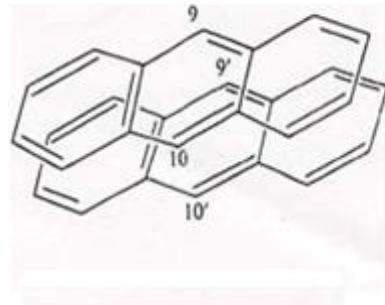
Moleküler eksitonlar, moleküler kristaller veya moleküllerin Van der Waals agregatları için uygulanabilir. Bir elektronun nötral hidrojen atomundaki bir protonla bağlandığı gibi bir elektron ve boşluk kulombik etkileşimle bağlanabilir. Moleküler eksitonlar sıkı bağlı eksitonlar sınıfına girer. Bu model Davydov eksitonları (veya Frenkel eksitonları) olarak bilinir. Bu modele göre, elektron-boşluk bağı kristal boyunca hareket eder ve elektriksel olarak nötr olduğundan yük transferi gerçekleşmez (McRae and Kasha 1963). Fizikçiler ve kimyacılar, karşılaştıkları problemler için bu modeli kullanarak çözüm üretmeye çalışmışlardır. Eksiton modeli, moleküler-elektronik problemleri ele alan moleküler orbital modeli, değerlik bağı modeli ve yük-transfer metotları gibi fizikokimyasal yaklaşımlar kadar kullanışlı olmuştur. Moleküler eksiton modeliyle tartışılabilen bazı prosesler aşağıda verilmiştir.

- Moleküler agregatlar
- Moleküler agregat sistemlerinin lüminesans özellikleri
- Zayıf moleküller arası geçişler ile tutulan diğer moleküllerin içerdiği dimer ve polimerin spektrumları
- Karışım moleküllerinin elektronik geçişleri. Bir molekülde dejenere olmayan (bozulmayan) elektronik hallerin ve titreşimlerinin bazı moleküler kristallerde yarılmaları

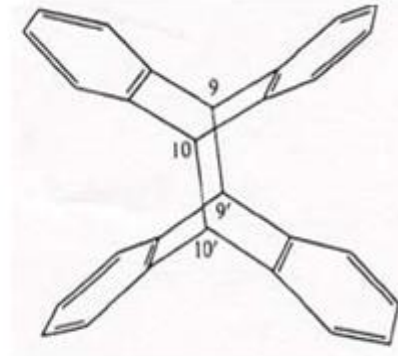
Moleküler eksitonlar, Davydov tarafından serbest ve lokalize olmuş eksitonlar olarak sınıflandırılmıştır. Davydov bu teorik sınıflandırmayı, spektroskopik kriterleri karşılaştırmak suretiyle yapmıştır.

### 1.1. Moleküler Dimerin Yapısı

Moleküler dimerler oluşum şekline göre fiziksel (elektrostatik) ve kimyasal olmak üzere iki şekilde düşünülebilir. Bu yapılar Şekil 1.5’de gösterilmiştir. Çalışmalarımızda incelemiş olduğumuz dimer yapısı elektrostatik etkileşmeler neticesinde meydana gelen fiziksel dimer yapısıdır ve kimyasal olarak oluşturulan dimer yapısı tez kapsamı dışındadır.



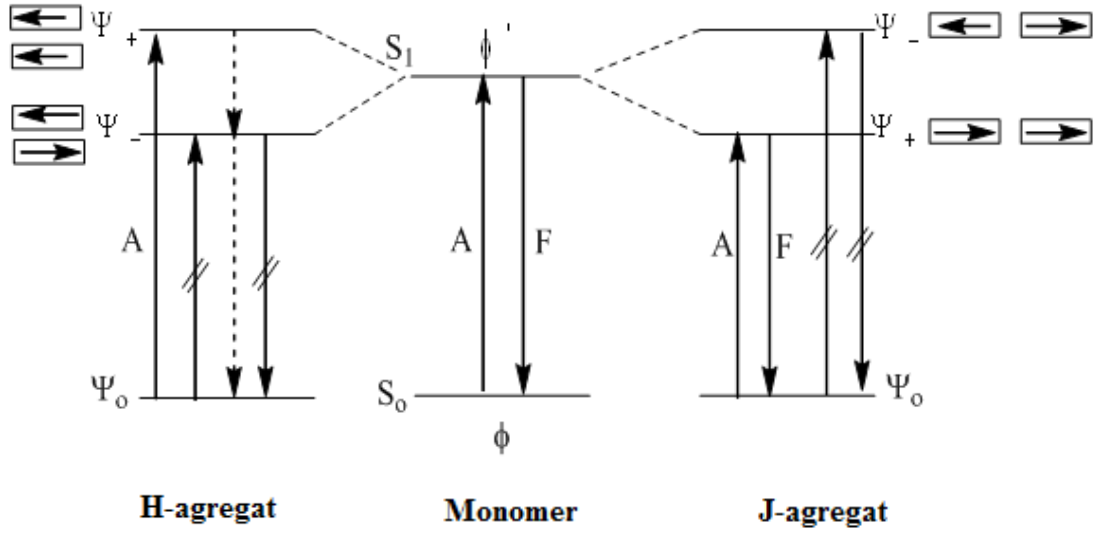
**Fiziksel Dimer**



**Kimyasal Dimer**

**Şekil 1.5.** Fiziksel ve kimyasal dimerlerin temsili gösterimi.

Dimer yapıdaki dye molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşmeler sistemin monomer haline göre optik özelliklerinde spektral değişiklikler gözlenmesine neden olmaktadır (Antonov 1999). Moleküler agregasyonda meydana gelen eksiton yarılmaları ve buna bağlı olarak elektronik enerji seviyelerinin yorumu Şekil 1.6 dikkate alınarak tartışılabilir.



**Şekil 1.6.** Moleküler dimerlerin enerji diyagramları (Antonov *et al.* 1999)

Burada, monomerin dalga fonksiyonu  $\phi$  ve dimerin dalga fonksiyonu  $\Psi$ ; 1 ve 2 alt indisleri ise dimerdeki monomer moleküllerini,  $\phi'$  ise uyarılmış halin dalga fonksiyonunu göstermektedir. Örneğin bir molekülün elektronik hali  $\phi_1$  veya  $\phi'_1$  olmak üzere iki tanedir.  $\phi_1$ ; temel hali,  $\phi'_1$  ise uyarılmış hali temsil etmektedir.

Benzer iki molekülün oluşturduğu dimerin temel hal dalga fonksiyonu;

$$\Psi_0 = \phi_1 \cdot \phi_2$$

şeklinde yazılabilir. Dimerin birinci uyarılmış hal dalga fonksiyonları dejeneredir ve sistemin durağan halleri tanımlanmamıştır. Bunlar;

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi'_1 \cdot \phi_2 + \phi_1 \cdot \phi'_2)$$

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi'_1 \cdot \phi_2 - \phi_1 \cdot \phi'_2)$$

Burada  $\Psi_+$  ile gösterilen simetrik hali temsil ederken  $\Psi_-$  ile gösterilen fonksiyon asimetrik hali temsil etmektedir.

Şekil 1.6'da gösterildiği gibi moleküler agregatlarda uyarılmış halin farklı enerjili iki seviyeye yarılmaması, agregattaki monomer molekülleri arasındaki dipol-dipol etkileşmesinin bir sonucudur (Muto 1976). Şekil 1.6'da verilen enerji diyagramı kullanılarak H ve J-agregat yapılarının absorpsiyon ve floresans özelliklerindeki farklılığın sebebi daha iyi anlaşılabilir.

### 1.1.1. Sandwich (paralel ) yapı

H agregat olarak adlandırılan bu yapıda moleküler agregat eksenini üzerinde monomer moleküller birbirlerine paralel olarak sıralanmaktadır. H-agregatın enerji diyagramı Şekil 1.6'da gösterilmektedir. Buna göre H-agregatın uyarılmış enerji seviyesi kuantum mekaniksel olarak iki enerji seviyesine yarılmıştır. Bunlar  $\Psi_+$  ve  $\Psi_-$  enerji seviyeleridir.  $\Psi_+$  seviyesinin enerjisinin  $\Psi_-$  seviyesinin enerjisinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Ayrıca  $\Psi_+$  enerji seviyesi monomerin uyarılmış halinin enerji seviyesinden daha yüksek enerjiye sahiptir. H-agregatın uyarılmış enerji seviyesindeki geçiş dipol momentlerine bakıldığında  $\Psi_-$  enerji seviyesindeki geçiş dipol momentleri asimetriktir. Bunun bir sonucu olarak geçiş dipol momentlerindeki değişim sıfırdır. Temel halden bu enerji seviyesine elektronik geçişler, dipol momentlerindeki değişimin sıfıra eşit olmasından dolayı gerçekleşmez.

Bu durum agregatlarda  $\Psi_0 \rightarrow \Psi_-$  elektronik geçişlerinin yasaklı olduğunu gösterir.  $\Psi_0 \rightarrow \Psi_+$  elektronik geçişleri  $\Psi_0 \rightarrow \Psi_-$  elektronik geçişlerinin aksine izinli geçişlerdir. H-agregatta  $\Psi_+$  enerji seviyesindeki geçiş dipol momentleri simetriktir (Antonov 1999). Yani geçiş dipol momentlerindeki değişim sıfırdan farklıdır. Bunun sonucu olarak singlet temel hal ile  $\Psi_+$  seviyesi arasında bir absorpsiyon gerçekleşir. Gerçekleşen absorpsiyonun spektrumu (H-agregat) , monomerin absorpsiyon spektrumuna kıyasla

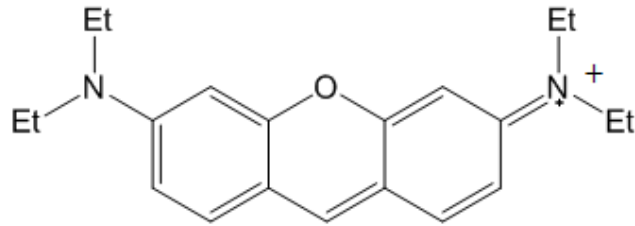
daha kısa dalga boylu bölgede görülecektir (Antonov *et al.* 1999). Bunun nedeni H-agregatın elektronik geçişler için izinli olan uyarılmış halinin enerjisinin monomerin uyarılmış halinin enerjisinden büyük olmasıdır. Daha sonra agregat molekülü enerjisinin bir kısmını relaksasyon prosesiyle kaybeder ve  $\Psi_-$  enerji seviyesine gelir. Bu durum Kasha kuralıyla açıklanır. Buna göre; uyarılmış halden temel hale elektronik geçişler uyarılmış halin en düşük enerji seviyesinden gerçekleşir.  $\Psi_-$  enerji seviyesinden temel hale olan elektronik geçişler yasaklı olduğundan agregat molekülü ışısız prosesle temel hale döner. Bu tür agregatlar (H-agregatlar) floresans özellik göstermezler (McRae and Kasha 1963).

### 1.1.2. Head to tail (baş-kuyruk) yapı

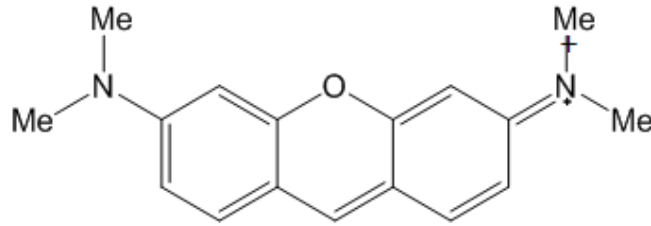
Şekil 1.6’da J-agregat yapıların enerji seviyeleri yer almaktadır. J-agregatta moleküler agregat zinciri üzerinde monomer molekülleri, birinin baş kısmı diğerinin kuyruk kısmına gelecek şekilde düzenlenir. J-agregatın da H-agregatta olduğu gibi uyarılmış enerji seviyesi kuantum mekanişel olarak iki enerji seviyesinden oluşmaktadır (Şekil 1.6). H-agregat’tan farklı olarak  $\Psi_+$  ve  $\Psi_-$  enerji seviyelerinin konumları farklıdır. Burada  $\Psi_+$  enerji seviyesi,  $\Psi_-$  enerji seviyesinden daha düşük enerjilidir. H-agregat yapıyı açıklarken bahsetmiş olduğumuz nedenlerden dolayı J-agregatta da elektronik geçişler  $\Psi_0 \rightarrow \Psi_+$  şeklinde olacaktır. J-agregatlarda  $\Psi_0 \rightarrow \Psi_-$  elektronik geçişleri yasaklıdır. Ayrıca Şekil 1.6’da görüldüğü gibi J-agregatın  $\Psi_+$  seviyesinin enerjisi monomerin uyarılmış elektronik enerji seviyesinden daha düşük enerjilidir. Bu nedenle singlet temel halden  $\Psi_+$  enerji seviyesine bir absorpsiyon gerçekleşir. Bu absorpsiyonun spektrumu daha uzun dalga boylu bölgede görülür (Antonov *et al.* 1999). Agregat molekülü enerjisini ışına yaparak veya ışısız bir prosesle kaybederek temel hale geçer. Genelde bu tür agregatlar ışına yaparak temel hale döner.

Bu tez kapsamında fotofiziksel özellikleri incelenen Pyronin bileşikleri (Şekil 1.7.) ksanten türevi boyar maddeler (dye) olup, lazer spektroskopu tekniğı kullanılarak araştırma yapılan laboratuarlarda “Dye Lazer” lerde elektromanyetik ışımının dalga

boyunu ayarlama da kullanılan bileşiklerdir. Günümüzde değişik dalga boyu maksimumuna sahip boyar maddeler mevcuttur. Bu özelliklerinden dolayı dye bileşikleri, lazer teknolojisinde kullanılmaktadır. Dye bileşiklerinin moleküler dağılımı ve yönlendirmeleri kolaylıkla kontrol edilebildiğinden çeşitli kullanım alanlarına sahiptirler. Bu bileşikler moleküler elektronikte sıklıkla kullanılmakla beraber tekstil, kağıt vb. sanayi alanlarında aktif materyal olarak görev yapmaktadır. PyB ve PyY bileşikleri konjuge çift bağ içeren organik maddelerdir. Heterosiklik bileşikler sınıfından olan PyB ve PyY bileşikleri oldukça rijit yapıya sahip olup çift bağlı konjuge bir sistemden ibarettirler. Aynı zamanda bu bileşikler temel halde  $\pi$  orbitalleriyle planar bir yapıdadırlar (Rohatgi 1978).



**Pyronin B**



**Pyronin Y**

**Şekil 1.7.** PyB ve PyY bileşiklerinin moleküler yapıları

Bu tür dye bileşiklerinin dye lazerlerde kullanıldığını daha önce belirtmiştik. Bir dye bileşiğinin dye lazer olarak kullanılabilmesinin pek çok şartı vardır. Bu tez kapsamında kullanılan enstrümental cihazlar ve çalışmalarımızla ilgili yönleri dikkate alındığında dye bileşiğinin aşağıda belirtilen özelliklere sahip olması gereklidir.

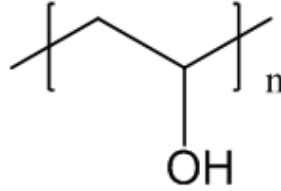
- Dye bileşiğinin floresans kuantum verimlerinin oldukça yüksek olması gerekmektedir. Floresans kuantum verimi ( $\Phi_f$ ) değerinin en fazla 1,0 olduğu dikkate alındığında yaklaşık  $0,7 \leq \Phi_f$  olmalıdır.
- Singlet uyarılmış hallerinin ( $S_1$ ) yaşam ömrü (lifetime,  $\tau_f$ ) kısa olmalıdır. Bu değer yaklaşık 10 nanosaniye ( $\tau_f \leq 10$  ns) ve altında olmalıdır.
- Güçlü absorpsiyon özelliğine sahip olmalıdır.
- Yüksek fotokimyasal stabilite özelliğine sahip olmalıdır. Dye bileşiklerin uzun süre ışığa maruz kaldığında etkinliğinin azaldığı (photodegradation) bilinmektedir. (Zolinger 2003; El-Daly and Hirayama 1997).

Dye lazerlerin akademik olarak elektromanyetik radyasyonun dalga boyunu ayarlama, tıp da pulse dye laser olarak dermatolojik tedavilerde (lezyon tedavisinde), fotodinamik terapi yoluyla bazı kanser türlerinin tedavilerinde ve çevresel kirliliğin izlenmesi gibi alanlarda kullanıldığı bilinmektedir. Dye bileşiklerin fotodinamik terapide kullanımlarından dolayı bunların ekonomik olanlarının geliştirilmesi ve dye lazerlerde kullanılan floresans maddelerin değişik ortamlardaki davranışlarının incelenmesi ve etkin sistemlerin geliştirilmesi önem kazanmıştır. Bu amaçla, PyB'nin çözücü-çözünen etkileşimlerine bağlı olarak bazı fotofiziksel özellikleri (Acemioğlu 2000), PyB ve PyY'nin moleküler oksijen ortamındaki davranışları incelenmiştir (Çelebi 1998). Moleküler oksijen ortamında bu iki bileşiğin de kuençleştiği ve bu nedenle floresans kuantum verimlerinde önemli azalmaların olduğu belirlenmiştir. Ayrıca PyB ve PyY'nin koloidal sistemlerde fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. Bu bileşiklerin pozitif yüklü koloidal  $SiO_2$  ortamında (Arık and Onganer 2003) ve misellerle yapılan incelemede negatif yüklü SDS (Sodyum dodesil sülfat) surfaktantı ile H-agregat oluşturduğu belirlenmiştir. Asidik ortamda pozitif yüklü olması nedeniyle koloidal  $TiO_2$ , pozitif yüklü surfaktant CTAB (Hekzadesiltrimetilamonyum bromür) ve nötr olan TX-100 (Triton X-100) ortamlarında herhangi bir etkileşimin olmadığı belirlenmiştir (Arık *et al.* 2009).

Tez çalışmasında kullanılan diğer bileşen literatürde çeşitli amaçlar için kullanıldığı bilinen nötral yapıda polivinil alkol (PVA) dür. Özellikle suda çözünen polimer



matrikslerinin hem zararsız olması hemde bulunduğu ortamda aktif bileşiğin çeşitli özelliklerine etkide bulunmasından dolayı bu çalışmada kullanılmıştır. Bu polimerin moleküler yapısı Şekil 1.8’de gösterilmektedir.



**Şekil 1.8.** Polivinil Alkol (PVA)’ün moleküler yapısı

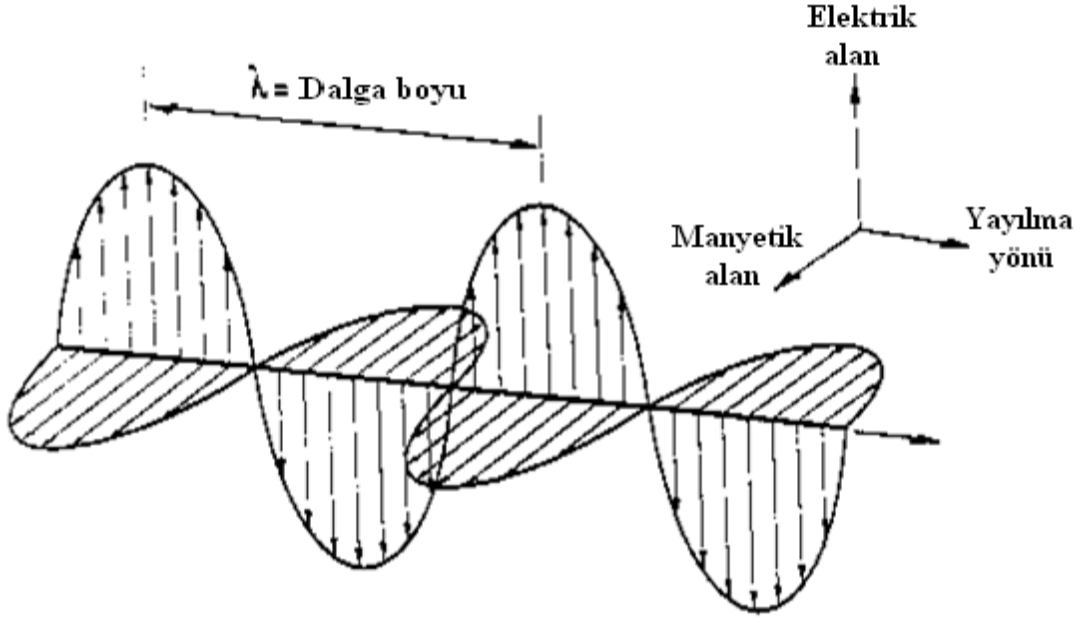
Polivinil alkol ilk olarak Hermann ve Haehnel tarafından 1924 yılında potasyum hidroksit ile etanol içinde polivinil asetatın hidolizi yoluyla hazırlanmıştır. Polivinil alkol genellikle sürekli bir işlem yoluyla polivinil asetatın üretilmiştir. Fiziksel özellikleri ve spesifik fonksiyonel kullanımı PVA’nın polimerizasyon derecesine ve hidroliz derecesine bağlıdır. PVA iki sınıfta toplanmış olup kısmen hidrolize olan ve tamamen hidrolize olan polimerler olarak isimlendirilmiştir. Kısmen hidrolize PVA genelde gıdalarda kullanılmaktadır. PVA suda tam olarak çözünürken etanolde çok az çözünür. Ancak diğer organik çözücülerde çözünmez. Genellikle %5’lik bir PVA çözeltisi 5-6,5 aralığında bir pH’ya sahiptir. Polivinil alkol sahip olduğu OH gruplarından dolayı su içerisinde kolaylıkla çözünmektedir (Saxena 2004). Ayrıca bu polimerin pek çok dye bileşiğinin moleküler agregasyon proseslerinde aktif rol oynadığı bilinmektedir. Örneğin, PVA’nın organik ve inorganik yapılar üzerine etkileri ile ilgili olarak yapılan çalışmaların birinde PIC (pesudoizosiyanin) dye bileşiğinin 80 mg PVA varlığında agregasyonu incelenmiştir. 2 mg PIC/80 mg PVA bileşiminde alınan absorpsiyon spektrumunda gözlenen monomer bant şiddeti PIC miktarının artışıyla azalmakta olup düşük enerjili bölgede keskin ve dar yeni bantların oluştuğu gözlenmektedir (Kobayashi and Misawa 1997). Belirtilen etkilerin dışında katı dye lazer sistemlerde polimer matriksi olarak kullanılmakla beraber koloidal yarı iletken partiküllerin stabilizasyonunda da sıkça kullanılmaktadır. Başka bir çalışmada CdSe ve CdTe nano tel yapılarının oluşturulmasında PVA etkin bir rol oynamıştır. PVA

varlığında ve yokluğunda ayrı ayrı sentezlenen CdSe'ün nano tel yapılarının XRD ve TEM görüntüleri alınmış ve PVA varlığında elde edilen nano tel yapıların daha düzenli olduğu görülmüştür. PVA polimeri varlığında CdTe nano tel yapılarının oluştuğu alınan XRD ve TEM görüntüleri ile ispat edilmiştir (Yang *et al.* 2002). Bunların dışında ayrıca PVA gıda endüstrisinde etken bir maddeyi bağlayıcılık ve koruyuculuk yönüyle yaygın olarak kullanılmaktadır. Gıda endüstrisinde nem, oksijen ve diğer çevresel bileşenlerden aktif maddeleri koruması, aynı zamanda onların tat ve kokularını da maskeleymesi gibi avantaj sağlayan yönleri de vardır.

Bu tez çalışmasında absorpsiyon, floresans (durgun hal) ve zamana bağlı floresans spektroskopi teknikleri kullanılarak, Pyronin B (PyB) ve Pyronin Y (PyY) bileşiklerinin ticari olarak bulunan Polivinil Alkol (PVA) içeren sulu ortamdaki fotofiziksel özellikleri incelenmiş olup moleküler davranışları ve bazı fotofiziksel parametreleri PVA miktarına bağlı olarak kontrol edilmeye çalışılmıştır. Bu nedenle pyronin bileşiklerinin fotofiziksel özelliklerini inceleyeceğimiz spektroskopik tekniklerin temel dayanağı olan madde ile ışığın etkileşmesi sonucu gerçekleşebilecek durumları kısaca açıklamak bilinmesi gereken temel bilgiler bakımından faydalı olacaktır.

Çeşitli amaçlar için kullanılan spektrometrik yöntemler, atomik ve moleküler spektroskopiye dayanan geniş bir analitik yöntemler grubudur. Spektroskopi, çeşitli tipte ışınların madde ile etkileşimini inceleyen bilim dalıdır. Spektroskopik yöntemlerde maddenin elektromanyetik radyasyonu yayması, absorplaması, saçması, saptırması, genel olarak maddenin elektromanyetik radyasyonla etkileşimi ve bu etkileşimin sonuçları analitik amaçlara yönelik olarak incelenir. Spektroskopik tekniklerde kullanılan elektromanyetik ışının birçok özelliği; dalga boyu, frekans, hız ve genlik gibi parametreleri de içeren klasik sinüs dalga modeli ile açıklanmıştır. Işık, sinüsoidal dalgalar halinde hareket eden, belli bir enerjiye sahip radyasyon şeklindedir (Skoog *et al.* 1998). Bu dalga modeli absorpsiyon ve emisyon olaylarının açıklanmasında yeterli olamamıştır. Bu olayların açıklanabilmesi için ışığın parçacık modeli geliştirilmiştir. Parçacık modeli Planck'ın siyah cisim ışıması ve Einstein'in fotoelektrik deneyi sonucunda ışığın dalga modeli ve parçacık modeli olarak çift özellikli olduğu kabul

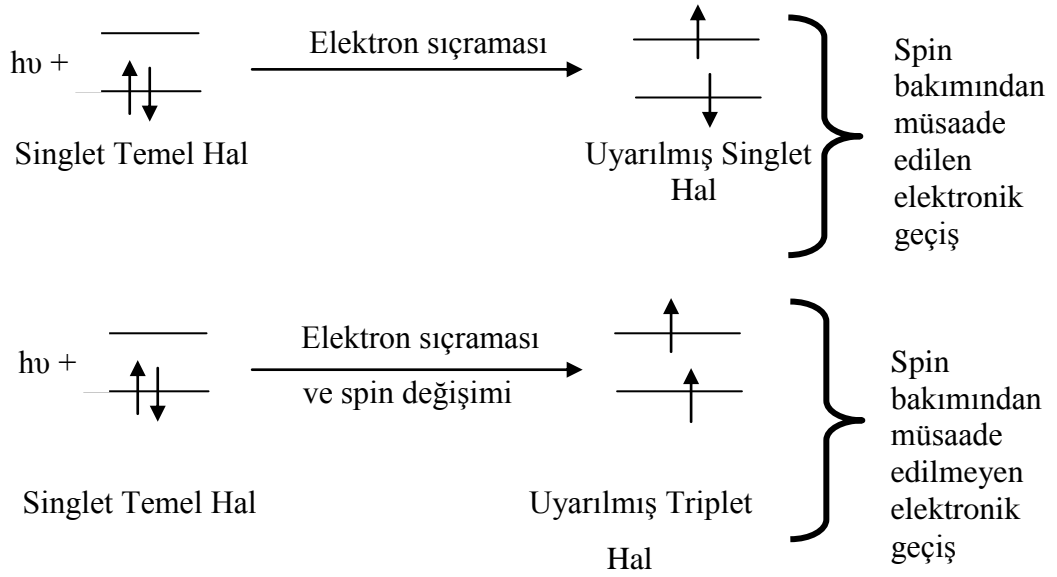
edilmiştir (McQuarrie and Donald 1983). Elektromanyetik ışın, yayılma eksenine birbirlerine dik açılarda olan, aynı fazda yayılan sinüs salınımları şeklindeki elektrik ve manyetik alanların varlığı ile tanımlanır. Şekil 1.9'da elektromanyetik radyasyonun genel gösterimi temsili olarak verilmiştir.



**Şekil 1.9.** Elektromanyetik radyasyonun dalga boyu, manyetik alan, elektrik alan ve yayılma yönünün genel gösterimi.

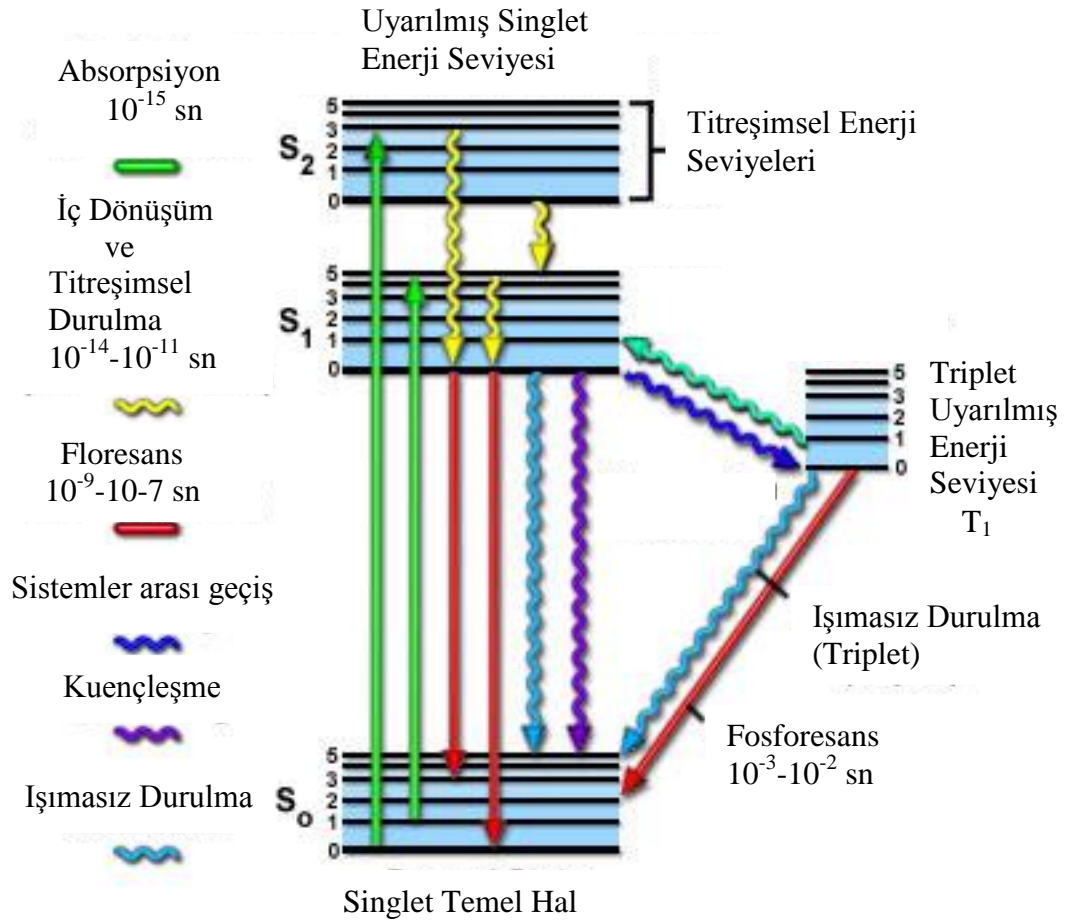
Burada elektrik alan vektörü geçirgenlik, yansımaya, kırılma ve absorpsiyon gibi olaylardan sorumludur. Manyetik alan vektörü ise nükleer manyetik rezonans olayından ve radyo frekansındaki dalgaların absorpsiyonu gibi olaylardan sorumludur. Işın bir ortamdan geçtiğinde, bazı frekanslar absorpsiyon ile seçici olarak ortamdan alınır. Absorpsiyon olayı molekülün dipol momenti ile ışığın elektrik alan vektörünün etkileşmesi sonucu gerçekleşir. Bu süreçte ışığın enerjisi numuneyi oluşturan atom, iyon veya moleküllere aktarılırken temel elektronik enerji seviyesinde bulunan valans elektronu uyarılmış elektronik enerji seviyesine geçer. Absorpsiyon, bu parçacıkları normal oda sıcaklığı hali yani temel halden bir veya daha çok sayıdaki yüksek enerjili uyarılmış haller çıkarır. Bir molekül için bu uyarılmış haller üzerinden fotofiziksel ve fotokimyasal prosesler gerçekleşir. Bir absorpsiyon spektrumu, temel haldeki elektronik enerji

seviyesinden uyarılmış bir elektronik enerji seviyesinin farklı titreşim enerji seviyelerine olan elektronik geçişlerin tamamını içeren bir spektrum şeklidir (Turro 1978; Lakowicz 1983; Kopecky 1992). Işığın absorpsiyonu ile uyarılmış bir atom veya molekülün yaşam ömrü çok kısadır; çünkü uyarılmış halde atom veya molekül kararlı yapıda değildir. Bu durumda atom veya molekülün, kararlı hal olan temel hale geçmesi için iki farklı durulma süreci ortaya çıkar. Bunlar ışımasız ve ışıklı durulmalardır. Bir organik molekül tarafından ultraviyole (UV) veya görünür bölge (VIS) radyasyonunun absorpsiyonu; başlangıçta düşük enerjili ve ortaklaşmamış elektronlarla dolu olan bir orbitalden bir elektronun daha yüksek enerjili boş olan bir orbitale elektronik olarak uyarılmasına neden olur. Elektronik uyarılma sonucu absorplanan fotonun enerjisi temel halde bulunan elektronun bir üst enerjili orbitale transferinde kullanılır. Absorpsiyon sonucunda bir üst elektronik enerji seviyesinde bulunan molekülün kararlı hali olan temel hale geçmesi için mümkün olan iki yol vardır. Bunlardan biri ışımasız geçiş olup sistem aldığı enerjiyi çevresine ısı olarak verir, diğeri ise floresans ve fosforesans olarak bilinen ışıklı geçişlerdir. Floresans singlet uyarılmış halden fosforesans ise triplet uyarılmış halden singlet temel hale olan elektronik geçişleri temsil eder. Singlet ve triplet uyarılmış haller elektron spini bakımından farklıdır. Bu durum şekil 1.10'da gösterilmiştir. Singlet uyarılmış halde bulunan elektronun spini singlet temel hale göre aynı yönlüdür. Triplet uyarılmış halde ise elektronun spini singlet temel haldeki ile ters yönlüdür. Ayrıca triplet uyarılmış hal ile singlet uyarılmış halin enerjileri de farklıdır. Hund kuralına göre aynı konfigürasyonlar için singlet uyarılmış halin enerjisi triplet uyarılmış halin enerjisine kıyasla daha yüksektir (Valeur 2001).



**Şekil 1.10.** Orbitallerde elektronların durumu ve uyarılması sonucunda gözlenen davranışları

Şekil 1.10’da belirtildiği üzere “singlet” ve “triplet” olmak üzere iki farklı uyarılmış hal vardır. Bir molekülün elektromanyetik radyasyonu absorpsiyonu sonucu gerçekleşebilecek gibi olaylar Jablonski diyagramı ile verilmekte olup Şekil 1.11’de gösterilmiştir.



Şekil 1.11. Jablonski Diyagramı (www.iss.com)

Jablonski diyagramı hazırlanırken ilgili molekülün sabit çekirdek yapıda kaldığı esas dikkate alınmıştır. Fotofiziksel prosesler, uyarılmış haller arasındaki iç dönüşüm veya temel hal ile uyarılmış haller arasındaki transferler olarak tanımlanırlar. Önemli fotofiziksel prosesler; radyasyonlu (ışıklı) ve radyasyonsuz (ışımsız) prosesler olmak üzere iki grup altında incelenmektedir. Buna göre yaygın olarak karşılaşılan fotofiziksel prosesler Jablonski diyagramı dikkate alınarak açıklanabilir:

**Absorpsiyon basamağı:** Singlet-singlet elektronik geçiş basamağıdır. Yani singlet temel halden singlet uyarılmış hale olan bir geçiştir. Bu geçiş spektroskopik olarak müsaade edilen bir geçiştir. Yani hiç bir fotofiziksel ve fotokimyasal prensibin ihlal edildiği bir durum söz konusu değildir. Bu basamağın denklemi  $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$  şeklinde

yazılabilir. Deneysel olarak  $\epsilon_0(S_0 \rightarrow S_1)$  şeklinde karakterize edilir. Bu denklemde  $\epsilon$  molar absorpsiyon katsayısı olup, elektronik geçişin şiddeti hakkında bilgi verir. Zaman bakımından singlet-singlet absorpsiyonu yaklaşık olarak  $10^{-15}$  saniyede gerçekleşir. Fakat bu absorpsiyon olayı singlet-triplet enerji seviyeleri arasında gerçekleşebilir. Yasaklanmış bir basamaktır. Çünkü sistem singlet temel halden uyarılmış triplet hale geçerken spin değiştirmelidir. Denklemle  $S_0 + hv \rightarrow T_1$  şeklinde gösterilir. Deneysel olarak  $\epsilon_0(S_0 \rightarrow T_1)$  şeklinde karakterize edilir. Genelde sistemler, triplet uyarılmış hale singlet uyarılmış ( $S_1$ ) hal üzerinden geçer. Bu nedenle böyle bir absorpsiyon olayının gerçekleşme ihtimali oldukça zayıftır.

**Floresans basamağı:** Bu basamak singlet-singlet emisyonu basamağıdır. Yani sistem singlet uyarılmış halden singlet temel hale geçerken enerjisini ışımalı şekilde çevresine yayar. Bu olay floresans olarak bilinmektedir. Işımalı bir geçiş basamağı olup denklemle  $S_1 \rightarrow S_0 + hv$  şeklinde gösterilir. Floresans olayı hızlı gerçekleşen bir basamak olup  $10^{-9}$ - $10^{-7}$  saniyelik bir zaman aralığında gerçekleşir. Bu basamağın hız sabiti  $k_F$  ile gösterilir.

**Fosforesans basamağı:** Triplet-singlet emisyon basamağıdır. Sistem triplet uyarılmış halden singlet temel hale geçmektedir. Bu esnada elektronun spininde değişiklik olmaktadır. Bu olay fotofiziksel olarak yasaklı bir geçiştir. Bu ışmalı geçiş fosforesans olarak adlandırılmaktadır. Fosforesans olayı denklemle  $T_1 \rightarrow S_0 + hv'$  şeklinde gösterilir. Fosforesans olayı floresans olayından daha uzun bir zamanda gerçekleşen bir olay olup zaman bakımından  $10^{-3}$ -  $10^{-2}$  saniye aralığında gerçekleşmektedir. Bu ışmalı prosesin hız sabiti  $k_P$  ile gösterilmektedir.

**İç dönüşüm basamağı:** Bu olay ışımsız bir prosestir. Çoğunlukla uyarılmış elektronik enerji seviyelerinin ( $S_2 \rightarrow S_1$ ) titreşim enerji seviyeleri arasında gerçekleşir. Bazen de şekilde gösterildiği gibi sistem  $S_1$  enerji seviyesinden temel hale ( $S_0$ ) ışımsız geçebilir. Bu durum denklemle  $S_1 \rightarrow S_0 + ısı$  şeklinde ifade edilebilir. İç dönüşüm (ışımsız

durulma) enerjinin kaybedildiği küçük aşamalar içerir; bu aşamalarda uyarılma enerjisi, diğer moleküllerle çarpışmalar sonucu kinetik enerjiye dönüştürülür. Sistem temel hale geçerken sahip olduğu enerjiyi moleküler çarpışmalarla ısı olarak vermektedir. Fakat bu ısı enerjisi sistemde büyük oranda sıcaklık artışına neden olmaz sadece moleküllerin kinetik enerjilerinde bir artışa neden olur. İç dönüşüm olayı zaman bakımından genelde  $10^{-14}$ - $10^{-11}$  saniyelik bir zaman aralığında gerçekleşir. Bu radyasyonsuz geçiş olayının hız sabiti  $k_{IC}$  veya  $k_{nr}$  ile gösterilir. Işımasız durulma olayı izomerleşme özelliği olan veya rezonans halleri bulunan moleküler sistemlerde rastlanılan bir durumdur.

İç dönüşüm prosesi uyarılmış singlet ( $S_1$ ) halden singlet temel ( $S_0$ ) hale geçişte gözlenebilir. Bu proses eğer temel halin titreşim enerji seviyeleri ile uyarılmış halin elektronik enerji seviyesi bir birine çok yakınsa veya çakışıyorsa gözlenebilir. Bu prosesin denklemi  $S_1 \rightarrow S_0 + ısı$  şeklindedir. Fakat ilgilenilen sistem singlet uyarılmış halde ( $S_1$ ) kimyasal bir reaksiyona maruz kalıyor ve sonuçta başka bir kimyasal yapıda temel hale geçiyorsa bu prosesin hız sabiti  $k^S_R$  şeklinde gösterilmektedir.

**Sistemler arası geçiş basamağı:** Bu proses ışımasız olarak gerçekleşir ve fotofiziksel olarak yasaklanmış bir geçiştir. 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 ortamda bulunan ağır metallerde triplet hale geçişi kolaylaştırmaktadır. Özellikle inorganik bileşikler yapılarında ağır metalleri ligant halinde bulundurlar. Bu proses denklemle  $S_1 \rightarrow T_1 + ısı$  şeklinde gösterilir. Böyle bir olayın hız sabiti  $k_{ST}$  veya  $k_{ISC}$  şeklinde gösterilir.

Bir diğer sistemler arası geçiş olayı ise radyasyonsuz relaksasyon (durulma) adı verilen triplet uyarılmış halden ( $T_1$ ) singlet temel hale ( $S_0$ ) olan geçişle gerçekleşebilir. Bu olayın denklemi  $T_1 \rightarrow S_0 + ısı$  şeklindedir. Bu prosesin hız sabit ise  $k_{TS}$  veya  $k_{ISC}$  şeklindedir. Zaman bakımından sistemler arası geçiş  $10^{-10}$ - $10^{-8}$  saniye arasında gerçekleşir. Bu basamağın gerçekleşme ihtimaliyeti diğer  $S_1 \rightarrow T_1$  geçiş basamağına



kıyasla çok daha düşüktür. Bu basamakta sistemler çoğunlukla ışımali geçişle temel hale dönerler. Yani, bu durumda fosforesans gerçekleşir.

Bu basamakların dışında kuençleşme basamağında olduğu gibi triplet uyarılmış haldeki ( $T_1$ ) bir sistem, ışımali veya ışımsız proseslerle temel hale geçmeyip kimyasal bir reaksiyona maruz kalıp ve sonuçta başka bir kimyasal yapıda temel hale geçebilir. Bu elektronik geçiş prosesinin hız sabiti  $k_R^T$  şeklinde gösterilir.

Bu tez çalışmasında, Pyronin B (PyB) ve Pyronin Y (PyY) bileşiklerinin ticari olarak bulunan Polivinil Alkol (PVA) içeren sulu ortamdaki fotofiziksel özellikleri absorpsiyon, floresans (durgun hal) ve floresans (zamana bağı) spektroskopik teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Pyronin bileşiklerinin moleküler davranışı hem dye konsantrasyonu hem de PVA miktarı değiştirilerek spektroskopik tekniklerle belirlenmiştir.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Rhodamin B, Rhodamin 3B, Rhodamin 3G ve Rhodamin S dye bileşiklerinin sulu ortamda absorpsiyon özellikleri üzerine konsantrasyonlarının etkisi absorpsiyon spektrumları alınarak incelenmiştir. Buna göre, dye bileşiklerinin artan konsantrasyonlarına bağlı olarak mavi bölgede yeni bir bandın oluştuğu ve oluşan bu bandın absorpsiyon şiddeti konsantrasyonla artarken monomer band şiddetinin azaldığı belirlenmiştir. Spektral verilerden monomer ve dimerin osilatör güçleri, dimerdeki iki monomer arasındaki mesafe ve geçiş dipol momentleri gibi fotofiziksel parametreler hesaplanmıştır (Obermueller and Bojarski 1977).

Bu çalışmada, sulu çözeltilerinde floresin dianyonlarının konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak alınan absorpsiyon spektrumlarında dimer ve trimer yapılarının oluştuğu gözlenmiştir. Sulu ortamda  $5,0 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonda floresin dianyon molekülünün monomerik formda olduğu ve konsantrasyon artışıyla agregat yapıların oluştuğu bu bileşiğin görünür bölgede alınan absorpsiyon spektrumlarının incelenmesiyle ortaya konulmuştur. Oluşan dimer ve trimer yapılarının geometrisi eksiton teorisi dikkate alınarak belirlenmiş ve osilatör güçleri, geçiş dipol momentleri ve dipol monomerler arasındaki açı değerleri hesaplanmıştır. Ayrıca bu çalışmada agregat yapıları bir arada tutan kuvvetlerin yapısı termodinamik fonksiyonlar dikkate alınarak incelenmiştir. (Arbeola 1981).

Floresin dianyonları ile ilgili bir başka çalışmada, floresans emisyonları üzerine agregasyonun etkisi incelenmiştir. Sulu çözeltilerinde floresin dianyonlar için agregat yapılarının oluştuğu belirlenmiş, geniş konsantrasyon aralığında ( $5,0 \times 10^{-6}$ – $3,0 \times 10^{-1}$  M) floresin dianyonlarının floresans şiddetindeki kuençleşme incelenmiştir. Bu durum floresinin floresans spektrumlarında konsantrasyon artışıyla meydana gelen değişiklik takip edilerek belirlenmiştir. Yüksek dye konsantrasyonlarında hazırlanan çözeltilerde agregat yapıların bozunmasıyla floresans şiddetinde bir artış gözlenmiştir. En büyük artışın floresinin  $6,0 \times 10^{-2}$  M konsantrasyonunda gerçekleştiği ifade edilmiştir.

Monomer, dimer ve trimer oluşumu sonucu ortaya çıkan kuençleşme mekanizmaları ve farklı sıcaklıklardaki kararlılık dereceleri belirlenmiştir. Agregatlarla ilgili bağlayıcı türlere yönelik birkaç durum açıklanmıştır. Ayrıca floresinin 20°C’de floresans kuantum verimleri hesaplanmış ve floresans kuantum veriminde konsantrasyonla bir azalmanın olduğu belirlenmiştir (Arbeola 1981).

Rhodamin B’nin sulu ortamda nötral ve katyonik formları ile yapılan çalışmada konsantrasyonun artırılmasıyla H-bandının gözleendiği vurgulanmış, ancak bu iki yapı için hesaplanan dimerizasyon sabitleri ve oluşan H-bandında pek büyük farkların olmadığı belirtilmiştir. Her iki agregat yapı için monomerlerin geometrik yapıları ve bu yapıda monomerleri bir arada tutan kuvvetlerin türleri de değerlendirilmiştir. Ayrıca bu türler için bazı termodinamik parametreler de hesaplanarak bu durum desteklenmiştir (Arbeola and Ojeda 1982).

Bu çalışmada Rose Bengal’ın %2’lik etanol içerisinde KNO<sub>3</sub> varlığında agregat yapılarının oluştuğu belirtilmiş ve agregasyonun iki basamakta gerçekleştiği öne sürülmüştür. Bu durum için ilk olarak potasyum iyonu ile dye molekülün anyonu arasında nötral bir kompleksin oluştuğu ve daha sonra nötral kompleks ile diğer dye molekülü arasındaki etkileşim sonucu agregat yapının oluştuğu belirtilmiştir (Valdes-Aguilera and Neckers 1988).

Pyronin B, Rhodamin 6G ve Rhodamin 3B bileşiklerinin toluen, 1-kloro naftalin ve fenatren ortamında 22-230°C sıcaklık aralığında agregasyonu incelenmiştir. Dimerizasyon denge sabitinin sıcaklık artışıyla arttığı ve Rhodamin 6G’nin klorit varlığında toluen içerisinde 230°C’de dimerizasyon denge sabitinin  $3,0 \times 10^8 \text{ M}^{-1}$  gibi büyük bir değere sahip olduğu belirtilmiştir. Belirtilen sistemler için dimer floresans ömrü 230°C’de 100 ps (pikosaniye) iken oda sıcaklığında bu değer yaklaşık 4 ps olarak belirtilmiştir. Rhodamin 6G’nin emisyon spektroskopisi ile belirlenen güçlü floresans özelliğe sahip oblik (oblique) yapıdaki (J-dimer) dimerinin ve floresans özellik göstermeyen paralel yapıdaki (H-dimer) dimerinin klorit içeren sistemlerde dengede olduğu gösterilmiştir. Rhodamin 6G’nin dimerizasyon denge sabitinin klorit içeren

çözeltilerde perklorit içeren çözeltilere kıyasla 1000 kat kadar yüksek olduğu vurgulanmıştır. Elde edilen spektroskopik sonuçlardan agregasyon eğiliminin Rhodamin B’de daha az olduğu belirtilmiştir. Zwitter iyon çiftlerinin daha az olduğu sistemlerde floresans dimerlerin ömürleri daha uzun ve sıcaklığa zayıf bir şekilde bağlı olduğu ifade edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu Rhodamin 3G’nin toluen içerisinde artan sıcaklıkla dimerizasyon denge sabitinin arttığı gözlenmiştir. Spektroskopik verilerden bu bileşiğin maruz kaldığı dimerleşmenin J-tipi olduğu ve H-tipi dimerleşme ile dengede olduğu belirlenmiştir. Absorpsiyon spektrumunda gözlenen H-dimer yapının floresans spektrumunun gözlenmediği belirtilmiştir. Rhodamin 3B çözücüye göre farklı moleküler davranış göstermesine rağmen bazı çözücülerde absorpsiyon maksimumu ve spektral yapının dye konsantrasyonundan ve çözelti sıcaklığından etkilenmediği belirtilmiştir. Benzer sonuçlar Rhodamin 3G ve Pyronin B için de gözlenmiştir. Bu bileşiklerin değişik çözücülerdeki moleküler davranışları incelenerek oluşan dimerizasyon türü belirlenmiş ve dimerizasyon denge sabitleri hesaplanmıştır (Kemnitz and Yoshihara 1991).

Bu çalışmada, iyonik porfirinlerin katyonik CTAB ve anyonik SDS surfaktantları ile seçimli miselleşmenin olduğu, nötral TX-100 surfaktant ortamında ise seçimsiz miselleşmenin olduğu rapor edilmiştir. Dye bileşiğinin surfaktant konsantrasyonunun CMC (kritik misel konsantrasyonu)’nin çok altında olduğu durumlarda, iyonik organik moleküller ile etkileştiğinde agregat oluşumunun gerçekleştiği az bilinen bir özellik olarak belirtilmiştir. Surfaktantlar ile iyonik bir porfirin arasındaki etkileşim sonucu oluşan agregatlar üç kategoride toplanmıştır. Tam misel oluşmadan önce porfirin-surfaktant agregatlarının bazılarının kendine özgü özelliklerinin olduğu belirtilmiştir. Ortaya çıkan bu durum H ve J-tipi agregat oluşumu olarak izah edilmiştir. Ortamda oluşan agregat yapıların, özellikle J-agregat oluşumunun artmasının surfaktantın etkisinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Oluşan agregat yapılarda kulomb kuvvetlerinin etkili olmadığı belirtilmiştir. H ve J-agregatlar için porfirin/surfaktant stokiyometrik oranları belirlenmiştir (H- için:1:4 ; J- için1:2). J-agregat oluşmadan önce kinetik ara ürünlerin oluştuğu gözlenmiştir (Maiti *et al.* 1998).

UV-Vis spektroskopik teknikleri kullanılarak farklı iyonik dye bileşiklerinin (metilen mavisi, akrinin sarısı, nil mavisi, nötral kırmızı, rhodamin 6G ve safranin O) monomer-dimer dengesi incelenmiştir. Akrinin sarısının absorpsiyon spektrumları, dye konsantrasyonunun fonksiyonu olarak alınmış ve monomer bandının 490 nm'de ve agregat bandının ise 460 nm'de olduğu belirtilmiştir. Elde edilen absorpsiyon spektrumlarının analizi için iki metod önerilmiştir. Birinci metoda göre, spektrumların analizleri yapılarak monomerin mol kesri değerleri ve  $K_D$  değerleri hesaplanmıştır. Aynı spektral veriler ikinci yöntemle göre değerlendirilmiş ve ilk yöntemle elde edilen sonuçlarla uyum içinde olduğu rapor edilmiştir. Bu sonuçlar ışığında dimer-monomer denge analizlerinde kullanılacak her iki yöntemin güvenilirliği teyit edilmiştir (Antonov *et al.* 1999).

Absorpsiyon ve floresans spektroskopik teknikleri kullanılarak anyonik polielektrolit polistiren sülfonat (PSS) ile katyonik dye bileşiklerden rhodamin 6G (R6G), akrinin sarısı (AO), bisindolenilpentametin (Cy5) ve pseudoisocyanin (PIC) bileşikleri arasındaki etkileşim incelenmiştir. R6G'nin PSS ile etkileşmesi sonucu absorpsiyon ve floresans spektrumlarında çok az bir değişiklik gözlenmiştir. Dye/polimer oranının (D/P) 0,1'in altında olması durumunda Cy5'in PSS zincirine adsorpsiyonu sonucu absorpsiyon bandı 10 nm kırmızıya kaymıştır. Bu kayma, PSS iyonik grupları arasında genişletilmiş  $\pi$ -elektron sisteminin polarizasyonunun bir sonucu olduğu belirtilmiştir. Daha büyük D/P oranlarında yapılan incelemeler sonucunda H-agregat yapılarının daha baskın bir şekilde olduğu belirlenmiştir. Dye molekülleri arasındaki geçiş dipol etkileşimleri sonucunda absorpsiyon bandında daha yüksek enerjili bölgeye kayma ve floresans şiddetinde bir sönme olduğu rapor edilmiştir. Bu sonuç daha çok PSS-AO sistemi için gözlenmiştir. PSS üzerine floresans özelliği olmayan PIC'nin adsorpsiyonunun dar bir floresans emisyon bandı oluşumuna sebep olduğu ve bu sonucun PIC J-agregatlardan kaynaklandığı belirtilmiştir. J-agregatların PSS bağlanma bölgesi ile agregat yapıların sterik bir uygunluk gerektirdiği belirtilmiştir. Bağlanma bölgesi D/P oranı en yüksek 0,55 değerinde gerçekleştirilmiştir. Zaman zaman çoğu dye bileşiğin adsorpsiyonunun J-agregat yapıyı bozduğu belirtilmiş ki bu olay bir J-agregat-PSS komplek modeli ile açıklanmıştır. PSS üzerine AO, Cy5, ve poli(alilamin)

hidroklorid (PAH) arasındaki yarışmalı bağlama çalışması ile dye bileşikler için karşılaştırılabilir bağlama sabitlerinin değeri gösterilmiştir. Bu sabitlerden dikkate değer ve daha yüksek değere sahip olan bileşiğin PAH olduğu belirtilmiştir (Peyratout *et al.* 2001).

Bis(3,5 dibromo-2,4,6-trihidroksifenil) squaraine dye (1) ve bis(3,5-diiyodo-2,4,6-trihidroksifenil) squaraine dye (2) bileşiklerinin agregasyon özellikleri tampon-elektrolit,  $\beta$ -siklodekstrin, misel-DNA varlığında incelenmiştir. Bu dye bileşiklerinin tampon ve metanol-su çözeltilerinde alınan absorpsiyon spektrumlarında agregasyon sonucu monomer bandına göre maviye kayma gözlenmiştir. Bu dye bileşikler için agregat oluşumu incelendiğinde hacimce %20'lik metanol-tampon çözeltilerinde iyot türevi dye (2) için agregat oluşum konsantrasyonu  $1,7 \times 10^{-6}$  M olurken brom türevi dye (1) için bunun  $2,35 \times 10^{-6}$  M olduğu belirlenmiştir. Metanol-su karışımından oluşan çözeltide alkol oranının artışının agregat yapıların bozulmasına neden olduğu rapor edilmiştir. Brom türevi dye bileşiğin (1) dimer oluşumu için entropi ve standart serbest enerji değerleri hesaplanmıştır. Elektrolit (LiCl, NaCl ve KCl) ve DNA ilavesi sonucu agregasyon oluşumu artarken,  $\beta$ -siklodekstrin ve CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) gibi heterojen ortamların varlığında monomerin birkaç saat kararlı kaldığı belirlenmiştir. Kromoforik birimler arasındaki hidrojen bağı etkileşimleri sonucu paralel (Sandwich) yapıların yani H-tipi agregatların oluştuğu belirtilmiştir. Kullanılan dye bileşiklerin (1 ve 2) değişik fotofiziksel özelliklere sahip oldukları rapor edilmiştir. Monomer agregat dengesi incelenerek bu dye bileşiklerin fotodinamik tedavide ve fotosensitizer olarak kullanılabilir potansiyele sahip olduğu belirtilmiştir (Arun *et al.* 2002).

Polivinil alkol (PVA) ilavesiyle benzimidokarbosiyanin dye bileşiğinin sulu çözeltisinde J-agregatların morfoloji ve optik özelliklerindeki değişimler absorpsiyon spektroskopisi ve geçirgenlik elektron mikroskobu (TEM) ile incelenmiştir. Dye agregatların çözeltisinde PVA miktarı artırılarak absorpsiyon spektrumları alınmıştır. Kritik PVA konsantrasyonu üzerinde 8 polimer zinciri ve bir dye molekül biriminin tekrarlandığı, absorpsiyon spektrumunun PVA konsantrasyonundan ve moleküler

büyükükten bağımsız olduğu belirtilmiştir. PVA ince filmlerinde yayılan benzimidokarbosiyanin J-agregatları dört alt bant olarak ortaya çıkmıştır. Benzimidokarbosiyanin J-agregatın karakteristik yapısı özel boru şeklinde (tubular) bükümlü süper sarmal yığınlar olarak tarif edilmiştir. Cryo-TEM görüntüleri ile yığınların çoğunun PVA ilavesi ile (tubular) bükümlü olarak ortaya çıkarak ayrıldığı gösterilmiştir. Polimer ile dye molekülleri arasında hidrojen bağı ile bağlanma olduğu ileri sürülmüştür. PVA molekülleri ile dye molekülleri arasındaki bu bağlanma şekli agregatların her ikisi içinde yönelimlerinin veya pozisyonlarının belirgin bir şekilde değışiklik göstermesine sebep olduğu açıklanmıştır (Berlepsch *et al.* 2003).

Moleküler absorpsiyon ve floresans spektroskopik teknikleri kullanılarak negatif yüklü kolloidal silika ile katyonik dye bileşiklerinden olan Pyronin B (PyB) ve Pyronin Y (PyY) bileşiklerinin etkileşimi incelenmiştir. Her iki dye bileşiğın kolloidal silika ile etkileşimi sonucunda absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında değışimler gözlenmiştir. Kolloidal silika konsantrasyonu belli bir değerde tutulup her iki dye bileşiğı için konsantrasyon artırıldığında, alınan absorpsiyon spektrumlarında maviye kayma gözlenmiştir. Monomer bandına göre maviye kayan bu bandın H-agregat bandı olduğu belirlenmiş olup moleküler eksiton teorisi ve monomer-dimer dengesi kullanılarak analiz edilmiştir (Arık and Onganer 2003).

Anyonik ksanten dye bileşiklerden olan eritrosin B, rose bengal ve eosin bileşiklerinin katyonik CTAB (cetil trimetil amonyum bromür), SDS (anyonik sodyum dodesil sülfat), ve nötral TX-100 (Triton X-100) misel çözeltileri içerisinde spektral ve fotoelektrokimyasal özellikleri incelenmiştir. Spektral çalışmalar esnasında hem absorpsiyon hem de floresans spektroskopik kullanılmıştır. Dye bileşiklerin bir elektron verici olarak davranan TX-100 ile 1:1 elektron-verici-alıcı (EDA) veya yük-transfer (CA) kompleksleri oluşturduğunu göstermiştir. Bu dye bileşikler SDS ile etkileşim göstermezken CTAB ile elektrostatik olarak etkileşim göstermiştir. TX-100 varlığında bu dye bileşiklerin floresans şiddetinde bir artış ile birlikte kırmızıya kayma ve fotoelektrokimyasal bir hücrede voltaj artışı gözlenmiştir. Bu dye bileşikler ve TX-100'den ibaret sistemlerde fotonla enerji üretimi, bu komplekslerin termodinamik

özellikleri ve kompleks oluşumundan kaynaklanan spektral kaymalar arasında bir ilişkinin olduğunu ortaya koymuşlardır. Ortamda çeşitli CTAB ve TX-100 sürfaktantları varlığında ksanten dye bileşiklerin belirlenen konsantrasyonlarında spektral datalar elde edilerek bu bilgiler sürfaktant ve dye kompleksleri için denge sabiti ( $K_c$ ) ve molar uyarma katsayısının hesaplanmasında kullanılmıştır. Ayrıca yalnızca eritrosin B / TX-100 sisemi için üç farklı sıcaklıkta bazı grafikler gösterilmiş; tüm dye bileşikler için  $K_c$  ve molar uyarma katsayısı değerleri hesaplanmıştır (Bhowmik and Ganguly 2005).

Ksanten dye bileşiklerden olan floresin (FL) ve eosin Y (EY)'nin agregasyonu üzerine çözücü, süstitüent grup ve polielektrolitlerin (sürfaktantların) etkileri incelenmiştir. Polar aprotik çözücülerin agregasyon oluşumunu engellediği; polar protik çözücülerin ise her iki dye bileşiğinin agregasyonunu arttırdığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada çok iyi birer H ve J-agregat yapılarının oluşmadığı belirtilmiş ancak kısmen bu agregat yapıların oluştuğu durumlar gözlenmiştir. Oda sıcaklığında polar çözücüler olan su, alkol ve dimetilsülfoksit (DMSO)'tin etkileri incelenmiş ve konsantrasyon artışıyla absorpsiyon maksimumlarında bazı değişikliklerin meydana geldiği belirtilmiştir. Dye konsantrasyonunun artışıyla EY'nin absorpsiyon spektrumlarında gözlenen değişimler dimer oluşumunun sonucu olarak yorumlanmıştır. Kullanılan polar çözücüler için dimerizasyon denge sabitleri ( $K_d$ ) hesaplandığında en yüksek değer su için yaklaşık  $3,0 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  bulunmuştur. Denge sabiti değerleri büyüklük olarak sırasıyla etanol ve DMSO gelmektedir. Ayrıca dimerizasyon için serbest entalpi değerleri de hesaplanmıştır. Osilatör güçleri kullanılarak agregattaki kromoforlar arasında meydana gelebilecek bükülme açıları ( $\theta$ ) hesaplanmıştır. En yüksek  $\theta$  değeri DMSO için bulunmuştur. En iyi H-agregat yapısı  $\theta$  açısının  $0^\circ$  olduğu durumda meydana geldiği belirtilmiştir. Su içerisinde farklı EY konsantrasyonları için 490 nm ve 520 nm uyarma dalga boylarında emisyon spektrumları alınmıştır.  $1,0 \times 10^{-4}$ - $1,0 \times 10^{-3}$  M konsantrasyon aralığında floresans şiddetinin dimer-dimer enerji transferinden dolayı düştüğü belirtilmiştir. Bu aralıkta daha yüksek agregat oluşumu meydana gelmiştir. Aynı davranış etanol için de geçerli olurken DMSO için farklı bir davranış gösterdiği belirtilmiştir. Konsantrasyon artışıyla ( $[EY] > 1,0 \times 10^{-5}$  M için) floresans şiddetindeki azalma nedeni monomer-dimer ve dimer-dimer arasında radyasyonsuz enerji



transferinden kaynaklandığı belirtilmiştir. Apolar çözücülerin sulu ortamda daha önceden oluşan agregatları bozabileceği ifade edilmiştir. FL ve EY dye bileşiklerinde agregasyon yürütücü kuvvetlerinin türünün farklı olduğu ve surfaktantların karşıt yüklerinin dye molekülleri için agregasyonu kolaylaştırdığı belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlardan FL ve EY dye bileşiklerinin kuantum verimi standardı, fotosensitizer, dye lazer ve biyolojik sınıflandırma gibi çeşitli alanlarda kullanım olanağı sağladığı belirtilmiştir (De *et al* 2005).

$\beta$ -siklodekstrin ( $\beta$ -CD) ile pyronin B ve pyronin Y komplekslerinin spesifik etkileşimleri incelenmiştir. Ayrıca absorpsiyon, durgun hal floresans ve zamana bağımlı floresans spektroskopik teknikleri kullanılarak  $\beta$ -CD ve pyronin birleşmesi prosesinde spesifik etkileşimin rolünü analiz etmek amaçlanmıştır.  $\beta$ -CD'nin farklı konsantrasyonları ( $2,0 \times 10^{-5}$  M- $1,0 \times 10^{-2}$  M) alınarak Pyronin Y için alınan emisyon ve absorpsiyon spektrumlarında konsantrasyon artışıyla şiddette bir azalma ve spektrumda monomere göre hafif bir kırmızıya kayma gözlenmiştir ve bu kaymanın kompleksleşmeden kaynaklandığı belirtilmiştir. Ayrıca bu kompleksleşme sonucu dye bileşiklerin floresans kuantum verimlerinde ve floresans yaşam ömürlerinde (lifetime) önemli ölçüde azalmalar olduğu gözlenmiştir. Aynı sonuçlar Pyronin B için de gözlenmiştir.  $\beta$ -CD'nin düşük konsantrasyonlarında absorpsiyon ve floresans şiddetlerinde PyB için yaklaşık %90 azalma gözlenirken Pyronin Y için bu değer %50 olmuştur. Pyronin B ve Pyronin Y için tek bir izobestik nokta gözlenmiştir. Bu durum her iki kimyasal tür arasında bir denge olduğu ve tek bir kompleksleşme prosesinin olduğu belirtilmiştir. Elektronca zengin oksijenlerin bulunduğu bu ortamlarda pyronin bileşiklerinin önemli spesifik etkileşimlerinin olduğu belirtilmiştir. Bu ortamda radyasyonsuz hız sabitlerinde meydana gelen artışın muhtemel bir nedeni: ksanten omurgasındaki pozitif yüklü alan ile uyarılmış hal arasında bir enerji transferinin varlığı olarak yorumlanmıştır (Reija *et al.* 2005).

Ksanten türevi dye bileşiği olan pyronin Y (PyY)'nin *N,N'*-bis(2-aminoetil)-2,2'-bikinolin-4,4'-dikarboksiamid ile bağlı bis( $\beta$ -siklodekstrin) varlığında farklı pH değerlerinde değişik floresans özellik gösterdiği belirlenmiştir. PyY temel bir ortamda

(pH=12) floresans artışı gösterirken asidik pH'larda (pH=2) veya nötral pH'larda (pH=7) ortamda floresans kuençleşmesi göstermiştir. Floresans titrasyonu ve 2D NMR çalışmaları PyY molekülleri ile bis( $\beta$ -siklodekstrin)'in kompleksleşmesinin floresans özelliğinde belirleyici olduğu ifade edilmiştir. Bu sonuçlara göre bikinolin-4,4' ile bağlı bis( $\beta$ -siklodekstrin)'in ksanten dye bileşikleri ile hidrojen iyonu alış verişinde etkili bir kimyasal sensör olarak kullanılabiceği açıklanmıştır (Song *et al.* 2005).

Ev sahibi bir polimer ve misafiri dye molekülleri arasındaki kovalent olmayan etkileşimlerin dye agregasyonunu şiddetli bir şekilde önlediği belirtilmiştir. Bu durum Azo-dye (DR1) bileşiği ve üç polimer matriksi: polisitiren (PS), poli(4-vinilfenol) (PVPh) ve poli(sitirensülfonik asit) (PSSA) arasında incelenmiştir. Polimer-dye etkileşimleri UV-Vis. ve IR spektroskopisi kullanılarak ince filmlerde incelenmiştir. DR1'in PS-matriks sınırları içinde herhangi bir etkileşim olmaksızın maksimum bulunduğu dye miktarı ağırlıkça %20'nin altında olduğu belirtilmiş ve bu durumun agregasyonun gerçekleşmeme sebebi olarak nitelendirilmiştir. PVPh-matriksinin polar özelliğinden dolayı agregasyon olmaksızın yaklaşık olarak ağırlıkça %40 oranında dye yüklemesi başarılırken PSSA'da iyonik kompleks oluşumundan dolayı agregasyon olmaksızın bu oran %60'a kadar çıkarılmıştır. Polimer matriksinin bulunmadığı durumlarda DR1 dye bileşiğinin agregasyona uğradığı alınan absorpsiyon spektrumları ile belirlenmiştir. Ayrıca DR1'in monomerik absorpsiyon bandının, PVPh'in PS'e göre artan polaritesinden dolayı kırmızıya kaydığı gözlenmiştir. Polimer ve dye bileşikler arasında beklenen nispeten moleküller arası zayıf etkileşim olsa bile, polimer zincirlerinde yer alan polar fonksiyonel grupların dye bileşiklerinde agregasyon olmaksızın konsantrasyonunu artırılabilmesine imkân sağladığı belirtilmiştir (Priimagi *et al.*2005).

Polivinil alkol (PVA) matriksinde ve sulu çözeltilerde *meso*-Tetra(4-sulphonatophenyl)porphirine (TPPS<sub>4</sub>) agregatlarındaki eksiton özellikleri farklı sıcaklıklarda floresans ve zamana bağlı absorpsiyon spektroskopisi teknikleri ile incelenmiştir ve 420–707 nm aralığında çeşitli absorpsiyon bantları elde edilmiştir. Bu spektrumlarda 490 nm'de dar ve keskin bir absorpsiyon bandının oluşumu gözlenmiştir.

420 nm ve 670 nm de ortaya çıkan iki boyutlu eksiton türü nedeni ile 490 nm de ortaya çıkan dar ve keskin absorpsiyon bandı kesin olarak J-agregat bandıdır denilememiştir. 435 ve 650 nm de meydana gelen absorpsiyon bantları eksiton teorisine göre izah edilen bant yarılmaları sonucu ortaya çıktığı belirtilmiştir. Elde edilen spektrumların analizleri neticesinde yüksek enerjili absorpsiyon band oluşumu sağlayan agregat yapı altında yaklaşık 10 TPPS<sub>4</sub> molekülünün olduğu belirtilmiştir. Agregatlar PVA matriksine iyice yerleştirildiğinde tipik J-agregat spektrumların özelliklerini kaybetmediği gözlenmiştir. Spektral sonuçların değerlendirilmesiyle agregasyondan TPPS<sub>4</sub> moleküllerinin ortam ile etkileşiminin daha az önemli olduğu ifade edilmiştir. 490 nm’de PVA ortamında gözlenen agregat bandının sulu ortama göre iki katı kadar daha geniş olduğu ifade edilerek bu durumun moleküler arası eksitonik etkileşimin artışından kaynaklanabileceği belirtilmiştir. Farklı durulma zamanlarında, pH=1,1 olduğu sulu çözeltilerde TPPS<sub>4</sub> J-agregatların absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. Bu spektrumlarda, 490 nm ve 707 nm bant bölgelerinde kalitatif farklılıklar gözlenmiştir. Ayrıca TPPS<sub>4</sub> için 491 nm’de farklı eksitasyon şiddetlerinde zamana bağlı absorpsiyon kinetik ölçümleri grafik edilmiştir. Zamana bağlı azalma en düşük uyarma şiddetinde bile pek çok eksponansiyeye sahip olup en hızlı durulma bileşenleri yüksek şiddette ortaya çıkmıştır. Aynı zamanda durulma kinetikleri zamana bağlı floresans ölçümleri ile de incelenmiştir. Zamana bağlı absorpsiyon ve floresans ölçüm sonuçları farklı durulma kinetiklerinin olduğunu göstermiştir (Gulbinas *et al.* 2007).

Metal iyonlarının J-agregasyon üzerine önemli bir etkisinin olduğu belirtilmiştir ve bu durum klorür tuzları varlığında incelenmiştir. Bu çalışmada ise absorpsiyon spektroskopi tekniği çeşitli NMR metotları kullanılarak siyanin dye bileşiklerinden olan MTC ve PTC tuzlarının J-agregasyon özellikleri incelenmiştir. MTC için absorpsiyon spektrumunda H-agregat ve monomer bandı gözlenirken, PTC için spektrumda sırasıyla H-agregat, monomer ve J-agregat bandı gözlenmiştir. PTC’de H- ve J-agregat yapılarının oluşma sebebi PTC molekülünün yapısında bulunan fenil grubunun sterik etkisinin bir sonucu olarak açıklanmıştır. Çünkü iki PTC molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimin MTC moleküllerine oranla daha zayıf olduğu için iki molekül arasındaki moleküler davranışın büyük olacağı belirtilmiştir. Her iki dye bileşiği için

metanol içerisinde hazırlanan çözeltilerinin absorbans ölçümleri yapılmış ve spektrumlarında PTC için dalga boyu maksimumunda sulu çözeltiliye göre kırmızıya kayma olduğu ifade edilmiştir. MTC ve PTC bileşiklerinin agregasyonlarında klorür tuzları ( $MgCl_2$  gibi) ilavesiyle tuz etkisi incelenmiştir. MTC için alınan absorpsiyon spektrumlarından ilave edilen tuzun H-agregat bandının absorbans değerini azalttığı, 653 nm'de oldukça şiddetli ve keskin bir J-agregat bandının oluşmasına sebep olduğu gözlenmiştir. Tuz miktarın artışıyla H-agregat bandının tamamen kaybolduğu ve J-agregat bandının şiddetinde artış olduğu gözlenmiştir. PTC için tuz etkisi incelendiğinde, ilave edilen tuzla H-agregatın absorbansında azalma ve buna karşın J-agregatın absorbansında bir artışın olduğu alınan absorpsiyon spektrumlarından belirlenmiştir. H-agregat için tuz konsantrasyonu artışıyla MTC'de gözlenen H-agregat bandındaki kaybolma PTC'de gözlenmemiştir. PTC için tuz ilavesinin J-agregasyonu artırdığı ve oluşan J-agregatların dye bileşiklerinin yapısına ve metal iyonlarıyla koordine olma gücüne göre değiştiği belirlenmiştir. Metal iyonları olarak iki değerlikli kationlar kullanılmıştır (Zhang *et al.* 2008).

Polarize absorpsiyon spektrumlarının ölçümleri ve teorik hesaplamalar kullanılarak polivinil alkol (PVA) ince filmlerinde yayılan 1,1',3,3'-tetraetil-5,5',6,6'-tetraklorobenzimidazolokarbosiyanin (TTBC) agregatlarının yapı-spektroskopi-fonksiyon ilişkileri aydınlatılmıştır. Hazırlanan PVA ince filmlerinde agregatların makroskopik olarak döndürme yönüne dik bir şekilde dizildikleri belirtilmiştir. UV-Vis spektroskopi ölçümleri elektrik alan polarizasyonu ve makroskopik dizilme ekseninde arasında onbir farklı şekilde ölçümler alınmıştır. Oluşan agregatlar, 505 nm'de paralel yapıyı gösteren ve agregat eksenine dik olan H-bandının yanı sıra polarize olmuş J-bandı olarak belirtilmiştir. Bu agregat yapıların spektral karşılığı Frenkel eksiton ifadesi çerçevesinde simulasyon yolu ile moleküler seviyede incelenmiştir. TTBC agregatları iyonik sulu çözeltilerde ve ince PVA filmlerinde uyarılmış hal özellikleri ve iç moleküler yapı-paketlenme arasında benzerlik olduğu ifade edilmiştir (Gülen *et al.* 2009).

Ksanten dye bileşiklerin fotofiziksel özelliklerini incelemek amacıyla tetrametilortoslikat (TMOS) ve poli-metilmetakrilat (PMMA) içerisinde Rhodamin sarısı (BRY), Rhodamin590perklorat (R590p), Sülforadomin B (SRB) eklenerek etkileşimler gözlenmiştir. Yüksek tekrarlama oranına sahip bakır buhar lazeri (CVL) ile oluşturulan eksetasyon altında dye bileşiklerinin farklı konsantrasyon aralığında FWHM (yarı yükseklikteki tam genişlik), pik emisyon dalga boyu, kuantum verimi ve floresans yaşam ömrü gibi fotofiziksel parametreler hesaplanmıştır. CVL ile iki farklı dalga boyunda uyarma yapılmıştır. Silika ortamında 568 ve 570 nm bölgelerde çeşitli dalga boylarında emisyon pikleri gözlenirken; BRY için polimerik örneklerde 535 nm ile 556 nm dalga boylarında emisyon pikleri gözlenmiştir. Katı-hal dye lazerlerin geliştirilmesinde için en verimli ve uygun olan ortam için optimum dye konsantrasyonunun yaklaşık 0,05 mM olduğu belirlenmiştir. Fotostabilite çalışmalarından dye bileşikler için silika jel ortamının polimerik matrislere göre daha sabit olduğu belirlenmiştir. Bu durum dye moleküllerinin yoğunluğuna göre de belirtilmiştir. Daha yüksek konsantrasyonlarda dye moleküllerinin yüksek yoğunluklu ışık tarafından fotokimyasal bir floresans yıkımı, imhasının (photobleaching) cam gibi katı matrisler içinde belirgin olmadığı sonucu çıkarılmıştır. Aynı zamanda örneklerin pompalanma şiddetine bağlı optik olarak ilerlemesi ve bir kavitede dye lazerlerin performansı için katı-hal lazer örneklerinin verimliliği araştırılmıştır. Bir absorpsiyon kesitinin değişim miktarı dye konsantrasyonunun artışıyla azalan bir eğilim gösterdiği ifade edilerek bunun nedeni olarak yüksek konsantrasyonlarda dye moleküllerinin maruz kaldığı moleküler agregasyon ileri sürülmüştür (Sharma *et al.* 2010)

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan Pyronin B (PyB), Pyronin Y (PyY) ve referans olarak kullanılan Rhodamin 101 (Rh101) Sigma firmasından temin edilmiştir. Kullanılan Polivinil alkol ise Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir. Belirtilen kimyasallar herhangi bir ön saflaştırma işlemine tabi tutulmadan kullanılmıştır.

#### 3.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar

Deneysel çalışmalar esnasında kullanılan aletler ve cihazlar aşağıda verilmiştir.

Spektroflorofotometre :

Durağan Hal : Shimadzu RF-5301 PC Spectrofluorophotometer

Zamana Bağlı : Laser Strobe Model TM-3 Lifetime Fluorometer ((Photon Technology International (PTI))

Spektrofotometre : Perkin Elmer UV/VIS Spektrofotometre (Lambda 35 model)

Saf Su Cihazı : GFL 2002

Otomatik Pipetler : Socorex

#### 3.3. Numunelerin Hazırlanması

PyB ve Rhodamin 101'in  $1,0 \times 10^{-3}$  M'lık stok çözeltileri  $\text{CCl}_4$ /Metanol (5 ml/20 ml) karışımı içerisinde hazırlandı. PyY'nin  $1,0 \times 10^{-3}$  M'lık stok çözeltisi ise  $\text{CCl}_4$ /Etanol (5

ml/20 ml) karışımı içerisinde hazırlandı. İstenilen konsantrasyonda çözelti hazırlamak için bu stok çözeltilerden gerekli miktarlar alınıp uygun şişelere konuldu ve çok az miktarda çözücülerini argon gazı yardımıyla uçurulduktan sonra uygun miktarda çözücü eklenerek gerçekleştirildi. Saf su ve polivinil alkol içeren saf su ile  $1,0 \times 10^{-6}$  M,  $5,0 \times 10^{-6}$  M,  $1,0 \times 10^{-5}$  M,  $5,0 \times 10^{-5}$  M, ve  $1,0 \times 10^{-4}$  M konsantrasyonlarda PyB ve PyY için numuneler hazırlandı. Referans için Rhodamin 101'in etanol içerisinde  $1,0 \times 10^{-6}$  M'lık çözeltisi kullanıldı.

### 3.3.1. Polivinil Alkol (PVA) çözeltilerinin Hazırlanması:

Polivinil alkol'ün 100 mL saf su içerisinde 0,001-10 g aralığında çeşitli bileşimlerde çözeltileri hazırlandı. İlk olarak 0,001 g/100 mL'lik PVA çözeltisi hazırlamak amacı ile 0,001 g PVA tartılarak balon içerisine konuldu ve üzerine 100 mL saf su eklendi. Geri soğutucu altında sistem sürekli karıştırılarak yaklaşık  $90^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıkta ortamdaki PVA tamamen çözülmüş oldu. Daha sonra bu sıcak çözelti karıştırılarak oda sıcaklığına soğutuldu. Farklı miktara sahip PVA çözeltileri aynı yöntemle hazırlandı. Hazırlanan PVA çözeltileri ve alınan PVA miktarları aşağıda verilmiştir.

- 0,001 g PVA + 100 mL saf su
- 0,01 g PVA + 100 mL saf su
- 0,10 g PVA + 100 mL saf su
- 1,00 g PVA + 100 mL saf su
- 5,00 g PVA + 100 mL saf su
- 10,00 g PVA + 100 mL saf su

Hazırlanan PVA çözeltilerinde yüksek PVA oranlarında karşılaşılan viskozite probleminden dolayı PVA'nin en fazla 10 g/100 mL'lik çözeltisi hazırlanmıştır. Bu belirtilen miktarlardan daha yüksek PVA oranının olduğu çözeltiler hazırlanmış fakat yapılan denemeler neticesinde bu sistemin bazı nedenlerden dolayı bu tür bir çalışmada kullanılamayacağına karar verilmiştir.

### **3.4. Metotlar**

#### **3.4.1. Absorpsiyon ve Floresans Spektrumlarının Alınması**

PyB ve PyY'nin oda sıcaklığında saf su ve PVA çözeltisi içerisinde çeşitli konsantrasyonlarda görünür bölgede absorpsiyon ve floresans ölçümleri yapıldı. Referans olarak kullanılan Rhodomin 101'in absorpsiyon ve floresans spektrumları alındı. Ayrıca pyronin bileşiklerinin ve referans bileşiğinin uyarma dalga boyundaki absorbans değerleri ölçüldü. Cihazın optik kısımlarının ve dedektörünün farklı dalga boylarındaki ışımaya farklı cevap vermesi ile cihaz içerisinde siyah cisim ışımamasından kaynaklanan etkileri en aza indirmek amacıyla elde edilen floresans spektrumları düzeltilmiş floresans spektrumlarına dönüştürüldü. Dönüştürülen floresans spektrumları yardımıyla örneklerin kuantum verimleri hesaplandı. Absorbans ölçümleri yapılırken 2,0 mmx1,0 cm iki tarafı şeffaf kuartz küvet kullanılırken floresans ölçümleri için 1,0 cmx1,0 cm dört tarafı şeffaf olan kuartz küvetler kullanıldı.

#### **3.4.2. Floresans Ömür Ölçümleri**

Floresans ömrü, bir bileşiğin veya ilgilenilen türün temel hale dönmeden önce uyarılmış elektronik enerjili halde harcadığı ortalama zaman olarak tanımlanmaktadır. Floresans ömrü ile molekülde elektronik uyarılmadan sonra gerçekleşen proseslerin hız



sabitlerinin toplamı arasında ters bir orantı vardır. Bu nedenle floresans ömrü, radyasyonsuz ( $k_{nr}$ ) ve radyasyonlu ( $k_r$ ) geçişlerin hız sabitleri ile

$$\tau_{fluo} = \frac{1}{\sum_i k_i} = \frac{1}{k_r + k_{nr}}$$

şeklinde tanımlanır. Radyasyonsuz geçiş hız sabitleri, iç dönüşüm ( $k_{ic}$ ) ve sistemler arası geçiş ( $k_{isc}$ ) hız sabitlerini içermektedir. Bu sabitler de dikkate alınarak floresans ömür denklemi aşağıdaki gibi daha geniş olarak tanımlanabilir.

$$\tau_{fluo} = \frac{1}{k_r + k_{ic} + k_{isc}}$$

Floresans ömrü, enerji transferinin hızı, uyarılmış hal reaksiyonlarının hızı ve kuençır ile çarpışma sıklığı hakkında bilgi sağlayan parametredir. Floresans ömür ölçümünde çoğunlukla 10 ns'lik bir zaman ortalama olarak kabul edilebilir. Yaygın olarak kullanılan floresans ömür ölçüm cihazları pulse metoduna ve faz-modülasyon metoduna göre çalışır. Pulse metodunda, numune bir ışık pulse (vurması) ile uyarılır ve floresans şiddetindeki durulma zamana bağlı olarak ölçülür. Faz-modülasyon tekniğinde ise örnek sinusoidal olarak modüle edilmiş ışık ile farklı frekanslarda uyarılır ve sonuçta emisyonun uyarıcı ışığa kıyasla faz kayması ve demodülasyonu tespit edilerek ömür hesaplamaları yapılır. Pulse metodu, pahalı olmaması ve dye lazerlerle kullanılabilmesi yönlerinden daha avantajlıdır. Bu tez çalışmasında pulse metoduna dayalı çalışan PTI TM3 Time Master Spectrophotometer cihazı kullanılarak floresans ömrü ölçümleri yapılmıştır. Bu cihazın çalışma prensibi ile ilgili bilgiler çeşitli kaynaklardan temin edilebilir (Meral 2009).

### 3.4.3. Kuantum Veriminin Hesaplanması

Kuantum verimi, fotofizik ve fotokimya da önemli bir parametre olup sistemin moleküler seviyedeki davranışı hakkında bilgi verir. Fotofiziksel olayların gerçekleştiği bir sistemi dikkate alıp bu sistem için kuantum veriminin belirlenmesinde en önemli husus incelenen sistemin emisyon özelliğinin olmasıdır. Eğer sistemin floresans özelliği varsa belirlenecek kuantum verimi, “floresans kuantum verimi ( $\phi_f$ )” olurken, eğer fosforesans emisyon özelliği varsa bu durumda da “fosforesans kuantum veriminden ( $\phi_p$ )” bahsetmek gerekir. Buna göre floresans kuantum verimi ( $\phi_f$ ), ilgilenilen molekül tarafından salınan foton sayısının ( $S_F$ ), yine aynı molekül tarafından absorplanan foton sayısına ( $A_F$ ) oranıdır. Bu ifade aşağıdaki denklemle gösterilebilir.

$$\phi_{fluo} = \frac{S_F}{A_F}$$

Bu oran esas alındığında saf bir sistem için, floresans özelliği olan bir bileşiğin floresans kuantum verimi ( $\phi_f$ ), çözücü ve ortamın sıcaklığının bir fonksiyonu olarak  $0 \leq \phi_f \leq 1,0$  aralığındadır. Burada önemli nokta ise molekülün yapısının  $\phi_f$  üzerinde bir etkisinin olduğudur. Bir molekülde rijitlik arttıkça, eğer yapısında elektron çifti bulunduran atom veya atom grupları ve ağır metaller bulunmuyorsa, bu durumda  $\phi_f=1,0$  veya 1,0 yakınlarında olacaktır.

Saf sistemlerin (yani reaksiyonların olmadığı) kuantum verimleri Parker-Rees metoduyla doğru bir şekilde belirlenebilir. Bu metodun en önemli özelliği bir standart bileşiğe ihtiyaç duyulmasıdır. Bu standart bileşikte aranan özellik her çözücüde aynı  $\phi_f$  değerine sahip olmalı veya bu değerler çözücülere göre doğru bir şekilde belirlenmiş olmalıdır. Diğer bir özelliği ise sıcaklıktan bağımsız olmalı yani çözücü sisteminde sıcaklık değiştirildiğinde  $\phi_f$  değerinin değişmemesi istenilir. Üçüncüsü ise kuantum

verimini belirlemek istediğimiz bileşikle yaklaşık aynı bölge aralığında absorpsiyon ve floresans spektrumlarına sahip olmalıdır. Pyronin bileşikleri ile aynı bölgede absorpsiyon ve floresans özelliğe sahip olan uygun referans bileşik literatürde verilmiştir (Onganer and Qutevis 1992).

Parker-Rees metoduna göre kuantum verimi bilinmeyen bir bileşiğin referans bir bileşik yardımıyla karşılaştırmalı floresans kuantum verimi aşağıdaki denklemle belirlenebilir.

$$\Phi_s = \Phi_r \left( \frac{D_s}{D_r} \right) \left( \frac{n_s}{n_r} \right)^2 \left( \frac{1-10^{-OD_r}}{1-10^{-OD_s}} \right)$$

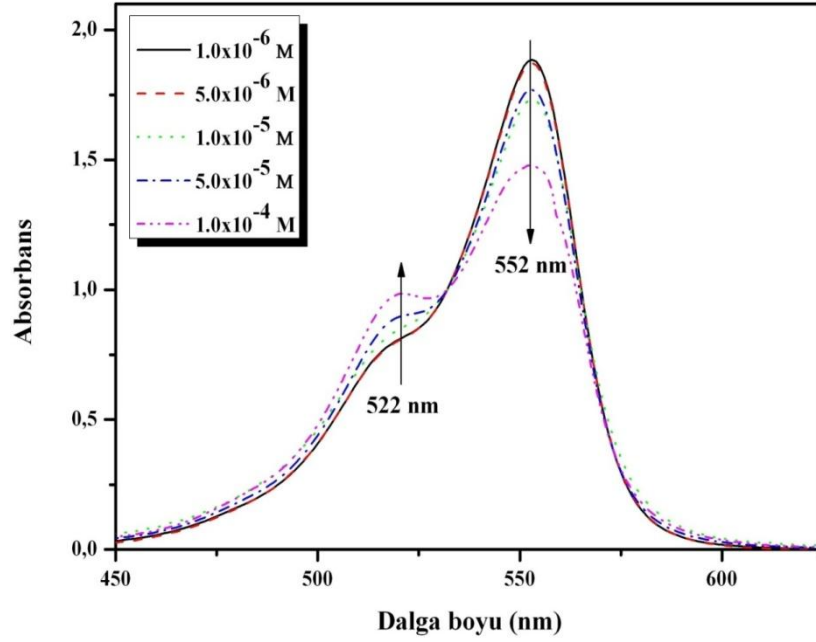
Bu denklemde s ve r indisleri sırasıyla örneğe ve referansa karşılık gelmektedir.  $\Phi_s$  ve  $\Phi_r$  sırasıyla, numune ve referansın kuantum verimini, D düzeltilmiş floresans spektrumlarının alanını, n; kullanılan çözücülerin kırılma indisini, OD ise uyarılma dalga boyundaki optik yük yoğunluğu veya absorbansın değerini temsil etmektedir. Eğer referans ve numune aynı çözücü içerisinde incelenirse  $(n_s/n_r)^2$  oranı denklemde 1,0'e eşit olacak ve bu şekilde kırılma indisinin katkısı elimine edilmiş olacaktır. Şayet kuantum verimleri sıcaklığın bir fonksiyonu olarak belirlenecek ise, kırılma indislerinin sıcaklıkla olan değişimlerinin bilinmesi gerekir. Bazı durumlarda Parker-Rees metodunda kullanılan eşitlik değiştirilerek kullanılabilir. Değiştirilen bu denklem aşağıdaki gibi kullanılabilir.

$$\Phi_s = \Phi_r \left( \frac{D_s}{D_r} \right) \left( \frac{n_s}{n_r} \right)^2$$

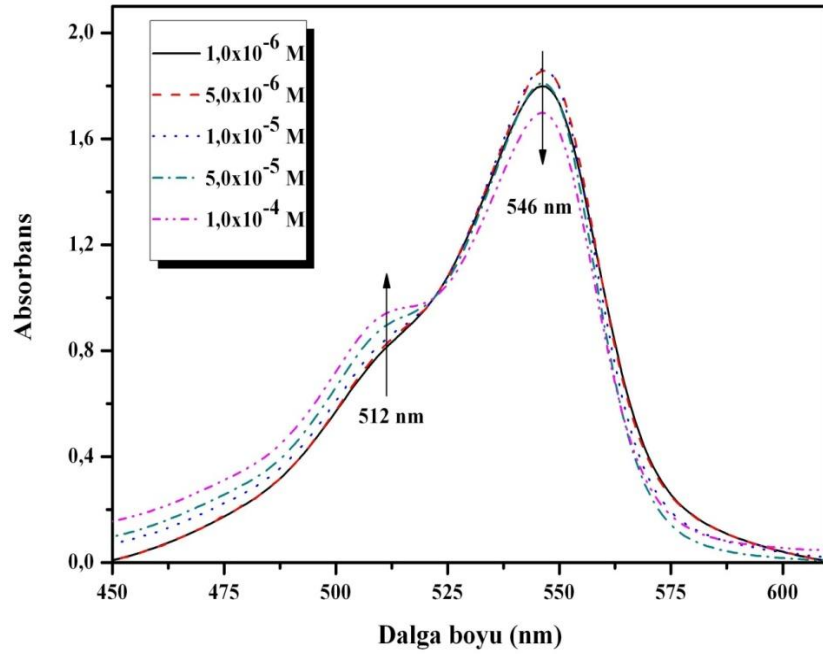
Bu denklem özellikle uyarılma dalga boyundaki absorbans değerinin 0,2'den çok büyük olduğu durumlarda kullanılmaktadır.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Deneysel sonuçlar, PyB ve PyY dye bileşiklerinin saf su ve değişik miktarlarda polivinil alkol içeren sulu çözeltilerde fotofiziksel özelliklerinin incelenmesinden oluşmaktadır. Bu çalışmada kullanılan dye bileşiklerinin  $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-4}$  M konsantrasyon aralığı tercih edilmiştir. Pyronin bileşiklerinin PVA içeren çözeltilerde fotofiziksel özellikleri incelenirken, ilgili bileşiklerin saf su ortamındaki fotofiziksel özellikleri kıyas kabul edilmiştir. Bu bağlamda öncelikle pyronin moleküllerinin saf sudaki fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. PyB ve PyY'nin oda sıcaklığında konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak saf su içerisinde alınmış absorpsiyon spektrumları PyB için Şekil 4.1'de ve PyY için Şekil 4.2' de verilmiştir.



Şekil 4.1. Saf suda PyB'nin farklı konsantrasyonlarda alınmış absorpsiyon spektrumları



**Şekil 4.2.** Saf suda PyY'nin farklı konsantrasyonlarda alınmış absorpsiyon spektrumları

Bu tez kapsamında çalışılan pyronin bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları alınırken ilk olarak boyutları  $1,0 \times 1,0 \text{ cm}^2$  ve hacmi 3 mL olan absorpsiyon küvetleri kullanıldı. Fakat yüksek pyronin konsantrasyonlarında (yaklaşık  $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ 'dan yüksek) yapılan ölçümlerde mantıklı (spektral bilgi taşıyan) absorpsiyon spektrumları elde edilememiştir. Derişik konsantrasyonlarda pyronin bileşiklerinin yüksek molar absorpsiyon katsayılarından dolayı elde edilen spektrumlar absorpsiyon spektrofotometrenin güvenilir ölçüm yaptığı skalanın dışında kalmıştır. Karşılaşılan bu durum, literatürde de belirtildiği gibi ışığın geçtiği optik yol azaltılarak aşılmıştır. Bu amaçla absorpsiyon spektrumları  $0,2 \times 1,0 \text{ cm}^2$ 'lik kuartz küvetler kullanılarak alınmıştır.

Şekil 4.1'de verilen PyB'nin saf su içerisindeki  $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$  konsantrasyonuna ait absorpsiyon spektrumu dikkate alındığında absorpsiyon maksimumu  $552 \text{ nm}$ 'de olan tek bir bandın varlığı görülmektedir. Pyronin bileşikleri ile ilgili literatürde yer alan bilgiler ve bu bileşiklerle ilgili deneyimlerimiz ışığında  $552 \text{ nm}$  de yer alan bu absorpsiyon bandı PyB'nin monomer bandıdır (Arık and Onganer 2003). Saf su ortamında PyB konsantrasyonu kademeli olarak  $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 'a kadar artırıldığında,  $552 \text{ nm}$ 'de yer alan monomer bandına göre yaklaşık  $522 \text{ nm}$ 'de yeni bir absorpsiyon

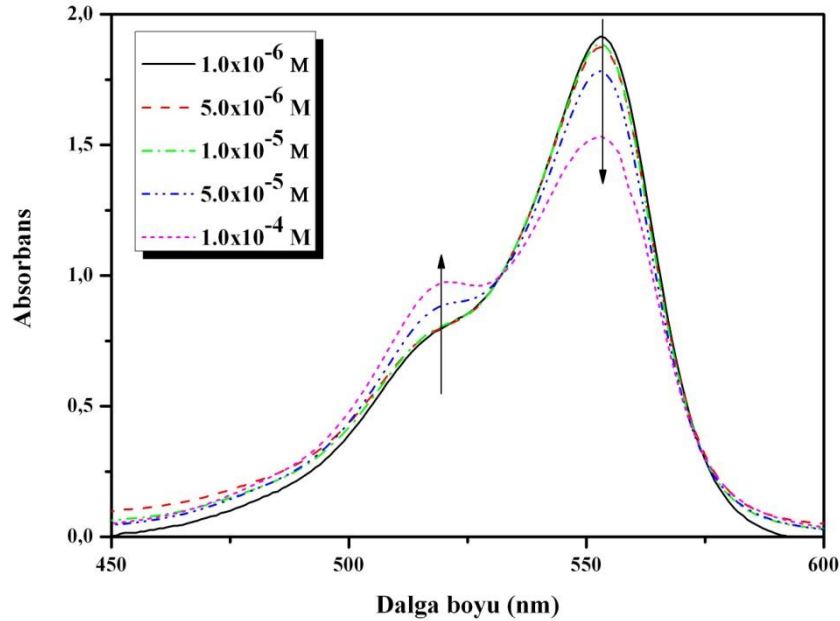
bandının ortaya çıktığı görülmektedir. Burada PyB konsantrasyonunun artışıyla monomer bandının şiddeti azalırken 522 nm’de ki bandın şiddeti artmıştır.

PyY için Şekil 4.2’de verilen absorpsiyon spektrumları dikkate alındığında, PyY’nin  $1,0 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonu için alınan absorpsiyon spektrumunda, absorpsiyon bant maksimumu 546 nm de olan tek bir bandın olduğu görülmektedir. 546 nm’de yer alan bu absorpsiyon bandı PyY’nin monomer bandıdır (Arık and Onganer 2003). PyY konsantrasyonu kademeli olarak  $1,0 \times 10^{-4}$  M’a kadar arttırıldığında PyB’de olduğu gibi PyY’de 546 nm de yer alan monomer bandına göre mavi bölgede yaklaşık 512 nm de yeni bir absorpsiyon bandının oluştuğu gözlenmiştir. Oluşan bu yeni bandın şiddeti konsantrasyonla artmıştır. Hem PyB’de hemde PyY için saf su ortamında, pyronin konsantrasyonunun artışıyla monomer bandına göre mavi bölgede oluşan absorpsiyon bantları moleküler eksiton teorisine göre bu bileşiklerin H-agregat yapılarına ait bantlardır. Her iki bileşikte de gözlenen H-agregat bantlarının, bu bileşiklerde seyreltik konsantrasyonlarda gözlenen titreşim bantları (absorpsiyon omuzu) ile çakıştığı görülmektedir. Kaydedilen absorpsiyon spektrumlarından da görüldüğü gibi herhangi bir çözeltide oluşan agregat yapıların oluşumu absorpsiyon spektroskopisi ile rahatlıkla belirlenebilmektedir. Yapılan bir çalışmada ksanten türevi dye bileşiği olan Eosin Y’nin sulu ortamda agregasyonu, dye konsantrasyonunun artışıyla seyreltik şartlara göre Eosin Y’nin absorpsiyon spektrumlarında meydana gelen değişikliklerle karakterize edilmiştir (De *et al.* 2005). Sulu ortamda oluşan moleküler agregatlarda monomer moleküllerini bir arada tutan kuvvetlerin Van der Waals kuvvetleri ve moleküllerin kendi aralarında veya çözücü ile oluşturduğu hidrojen bağları olduğu belirtilmiştir (Valdes-Agulera and Neckers 1989). Saf suda PyB ve PyY konsantrasyonlarının fonksiyonu olarak monomer-agregat dengesinin oluştuğu absorpsiyon spektrumları dikkatle incelendiğinde görülecektir. Oluşan bu denge, denge sabitleri ve bazı termodinamik fonksiyonlar bakımından incelenebilir (Meral 2004). Yukarıda verilen absorpsiyon spektrumlarında PyB için 532 nm’de PyY için 525 nm’de bir isobestik noktanın oluşması ortamda dengede iki türün bulunduğunu göstermektedir (Arık and Onganer 2003). Çeşitli dye bileşiklerinde olduğu gibi pyronin bileşiklerinde konsantrasyona bağlı olarak gözlenen agregasyon bazı durumlarda arzu edilirken bazende istenmez. Özellikle dye bileşiklerinin floresans şiddetinde azalmaya neden olan moleküler agregasyon, emisyon

özelliği olan yüksek dye konsantrasyonlarının istendiği spesifik şartlarda istenmeyen bir durumdur. Dye sistemlerde agregasyon monomer dengesi çeşitli yardımcı materyalle kontrol edilebilmektedir. Yapılan bazı çalışmalarda pyronin bileşiklerinin saf su ortamına ilave edilen polielektrolit ve kolloidal taneciklerle agregasyon-deagregasyon dengesinin kontrol edilebildiği gösterilmiştir (Meral 2004; Arık ve Onganer 2003; Arık *et al.* 2009).

#### 4.1. Pyronin B ve Pyronin Y'nin Polivinil Alkol ile Etkileşimi

Ksanten türevi, katyonik dye bileşiklerinden olan PyB ve PyY'nin nötral PVA ile etkileşimi polimerin ve dye konsantrasyonlarının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Bu tez çalışması kapsamında 0,001/100 mL ile 10 g/100 mL PVA'nın sulu çözeltileri kullanılmıştır. Hazırlanan bu polimer çözeltilerinde pyronin bileşiklerinin moleküler davranışı spektroskopik olarak incelenmiştir. PyB'nin 0,01 g/100 mL PVA içeren sulu ortamda  $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-4}$  M konsantrasyon aralığında absorpsiyon spektrumları alınmıştır (Şekil 4.3).

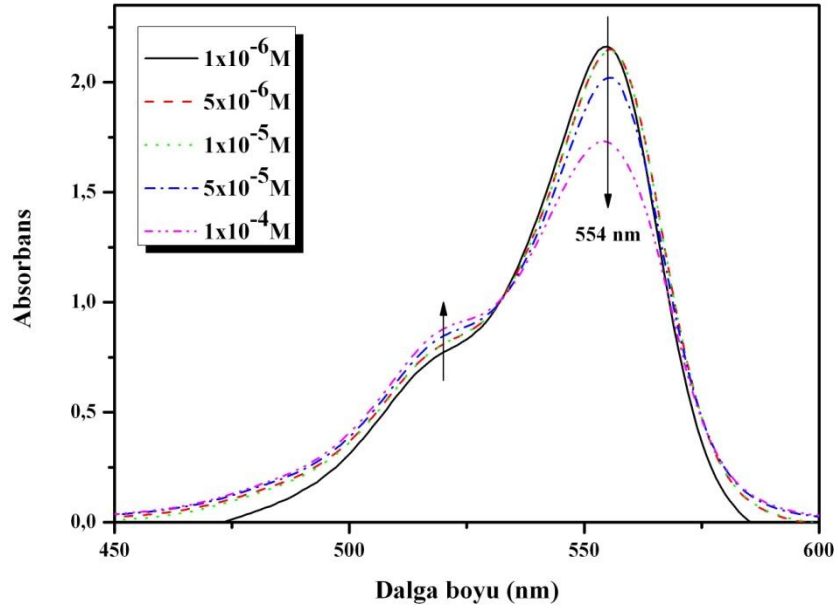


**Şekil 4.3.** 0,01 g/100 mL PVA çözeltisinde PyB'nin farklı konsantrasyonlarda alınan absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.3’de verilen PyB’nin absorpsiyon spektrumları dikkate alındığında ilk bakışta bu bileşiğin saf su ortamında aynı konsantrasyonlarında alınan absorpsiyon spektrumlarına çok benzediği görülmektedir.  $1,0 \times 10^{-6}$  M PyB’nin absorpsiyon spektrumu incelendiğinde absorpsiyon bant maksimumu 553 nm’de yer alan ve PyB’nin monomerine ait olan bant görülmektedir. Dikkat edilirse saf suya göre PyB’nin monomer bandının maksimumu sadece 1 nm kırmızıya kaymıştır. Meydana gelen 1 nm’lik kaymanın ilave edilen PVA ile değişen polaritenin bir sonucu olduğu düşünülmektedir. PyB konsantrasyonunun artışıyla yaklaşık absorpsiyon maksimumu 522 nm’de olan H-agregat bandının varlığı görülmektedir. H-agregat bandının ortaya çıkması monomer bandının şiddetinde bir azalmayla birlikte gerçekleşmiştir.  $1,0 \times 10^{-4}$  M PyB konsantrasyonu dikkate alınarak aynı konsantrasyonun saf su ortamındaki absorpsiyon spektrumu ile kıyaslandığında agregat bandının absorpsiyonunun azaldığı belirlenmiştir. Bu çözelti ortamında alınan absorpsiyon spektrumlarında da isobestik nokta 532 nm de oluşmuştur.

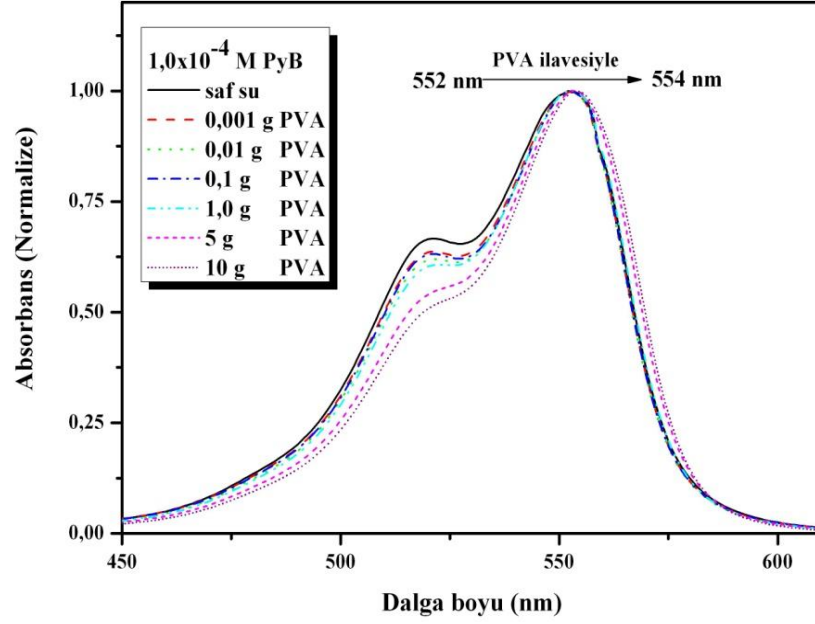
Çalışılan konsantrasyon aralığında PVA miktarı artırıldığında meydana gelecek değişiklikler alınan absorpsiyon spektrumlarıyla takip edilmiştir. Bu tez kapsamında daha önceden de belirtildiği üzere farklı miktarlarda polimer içeren pek çok PVA çözeltisi ile çalışılmış olmasına rağmen PyB ve PyY için sadece saf su, 0,01g/100 mL PVA ve 10 g/100 mL PVA çözelti ortamlarında alınan spektrumlar ve bazı fotofiziksel parametre değerleri verilecektir. PyB’nin 10 g/100 mL PVA çözeltisi ortamında alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.4’de verilmiştir.





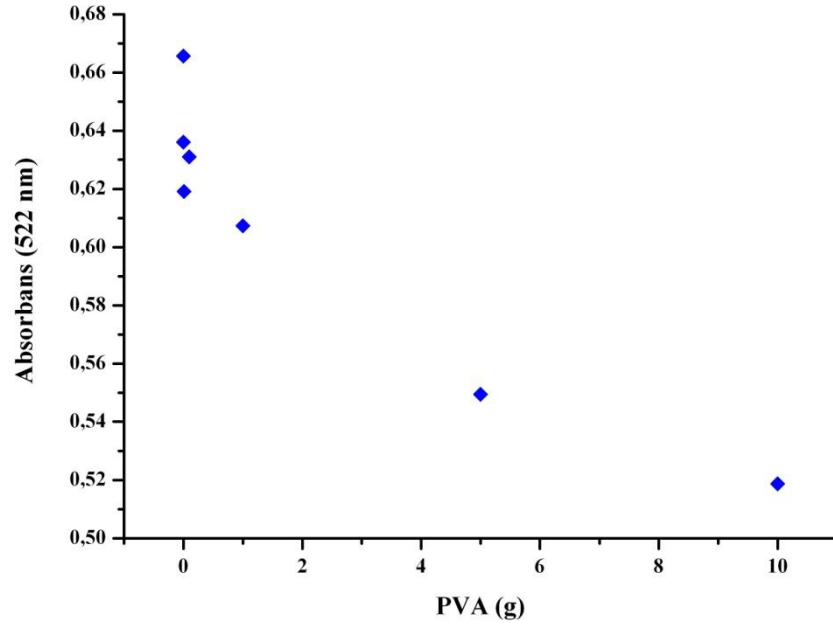
**Şekil 4.4.** 10 g/100 mL PVA çözeltisinde PyB'nin farklı konsantrasyonlarda alınan absorpsiyon spektrumları

Şekil 4,4'de verilen absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, seyreltik konsantrasyonlarda daha net gözlenen PyB'nin monomer bandının maksimumu 554 nm'de olduğu belirlenmiştir. Saf sudakine göre absorpsiyon bant maksimumu 2 nm kırmızıya kaymıştır. Meydana gelen bu kırmızıya kayma oldukça fazla miktarda PVA'nın bulunduğu çözeltin polaritesinin büyük oranda değişmesinin bir sonucu olduğu tahmin edilmektedir. Konsantrasyon artışıyla saf su ve seyreltik PVA çözeltilerinde yaklaşık 522 nm civarında görülen H-agregat yapıya ait absorpsiyon bandı 10 g/100 mL PVA çözeltisinde çok az miktarda olduğu spektrumların bir biri ile kıyaslanmasından anlaşılmıştır. Bu amaçla PVA'nın PyB'nin absorpsiyon üzerine etkisi, PyB'nin  $1,0 \times 10^{-4}$  M konsantrasyon değerinde saf su ve değişik oranlarda PVA içeren çözeltilerde alınan absorpsiyon spektrumları monomer absorpsiyon maksimumuna göre normalize edilerek incelenmiştir (Şekil 4.5).



**Şekil 4.5.** Saf su ve değişik miktarlarda PVA içeren çözeltilerde  $1,0 \times 10^{-4}$  M PyB için normalize absorpsiyon spektrumları

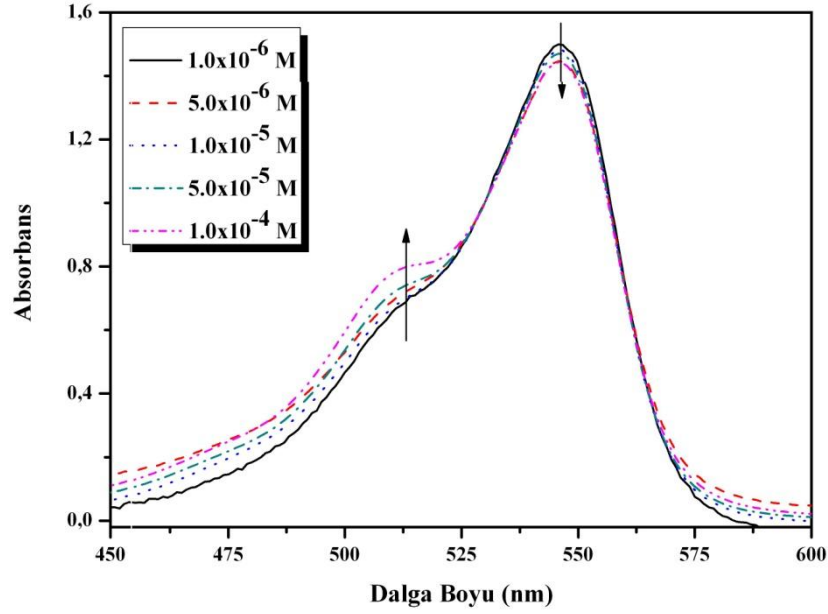
Yukarıda verilen absorpsiyon spektrumları ortama ilave edilen PVA miktarına bağlı olarak PyB'nin absorpsiyon spektrumunun bir başka deyişle PyB'nin görünür bölgede ışığı absorplama özelliğinin nasıl değiştiği açık bir şekilde görülmektedir. Bu spektrumlardan PVA'nın iki etkisinin olduğu görülmektedir. Bunlar PVA biri miktarının artışıyla absorpsiyon maksimumunun kırmızıya kayması ve bir değeri ise yaklaşık 522 nm civarında oluşan H-agregat bandının yüksek polimer konsantrasyonlarında kaybolmasıdır. H-agregat bandının şiddetinde meydana bu değişiklik PVA miktarına karşı H-agregat bandının absorbans değeri grafik edilerek daha iyi bir şekilde anlaşılabilir (Şekil 4.6).



**Şekil 4.6.** PyB'nin H-agregat bandının absorbans değerinin PVA miktarı ile değişimi

Çizilen bu grafik yardımıyla PyB'nin H-agregat bandının PVA miktarıyla, düşük PVA miktarlarında oldukça yavaş olduğu fakat yüksek PVA miktarlarında hızlı bir azalmanın olduğu görülmektedir.

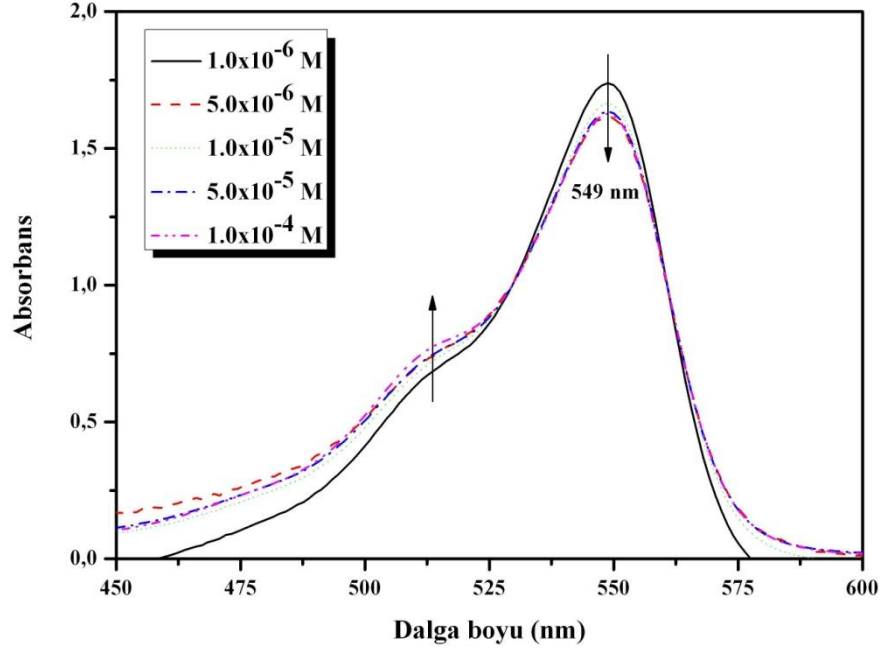
PyB için yapılan çalışmalar PyY içinde yapıldı. Bu amaçla PyY'nin ilk olarak 0,01 g/100 mL PVA çözeltisindeki moleküler davranışı spektroskopik olarak belirlendi. PyY'nin  $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-4}$  M konsantrasyon aralığında 0,01 g/100 mL PVA çözeltisindeki absorpsiyon spektrumları Şekil 4.7'de verilmiştir.



**Şekil 4.7.** 0,01 g/100 mL PVA çözeltisinde PyY'nin farklı konsantrasyonlarda alınan absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.7'de verilen PyY'nin absorpsiyon spektrumları incelendiğinde seyreltik PVA çözeltisinde bu bileşiğin saf su ortamında ki absorpsiyon özelliklerine benzer bir davranış sergilediği görülmektedir. Seyreltik  $1,0 \times 10^{-6}$  M PyY'nin absorpsiyon spektrumu incelendiğinde absorpsiyon bant maksimumu 546 nm'de olan PyY'nin monomer bandının olduğu görülmektedir. Dikkat edilirse saf suya göre monomer bandın maksimumunda herhangi bir değişikliğin olmadığı görülmektedir. PyY konsantrasyonunun artışıyla yaklaşık absorpsiyon maksimumu 512 nm'de oluşan H-agregat bandının olduğu görülmektedir. PyY konsantrasyonunun artırılması, H-agregat bandının ortaya çıkmasına ve şiddetinin artmasına neden olurken aynı zamanda monomer bandının absorbansında az da olsa bir azalmaya neden olmuştur. Ayrıca konsantrasyon artışıyla PyY'nin H-agregat bandının ortaya çıkmasının yanı sıra 400-540 nm'lik bölgede absorpsiyon özelliğini artırmıştır. PyY seyreltik (0,01 g/100 mL) PVA sisteminden alınan absorpsiyon spektrumları için isobestik nokta saf suda olduğu gibi 530 nm'de oluşmuştur.

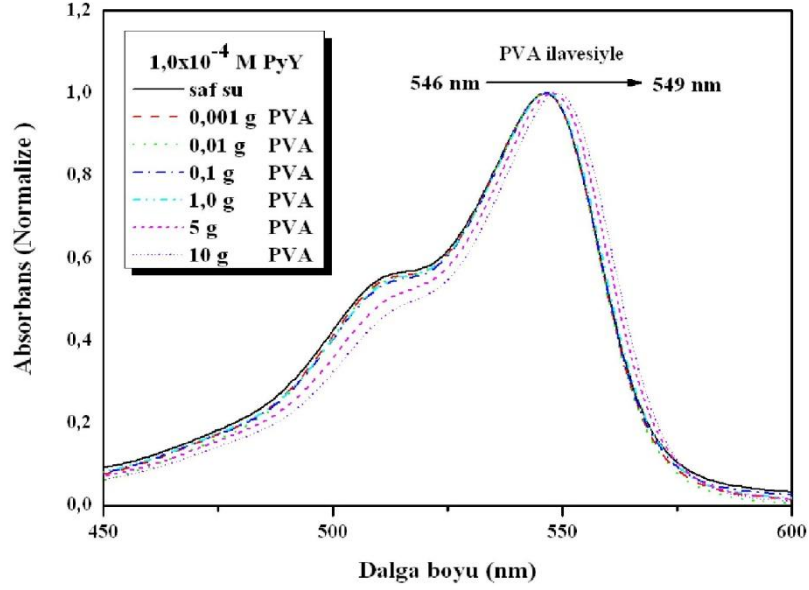
PyY için çalışılan konsantrasyon aralığında PVA miktarı 10 g/100 mL olacak şekilde artırıldığı çözeltilerde PyY'nin görünür bölge soğurmasının nasıl olacağı alınan absorpsiyon spektrumları ile incelendi. PyY'nin 10 g/100 mL PVA çözeltisi ortamında alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.8'de verilmiştir.



**Şekil 4.8.** 10 g/100 mL PVA çözeltisinde PyY'nin farklı konsantrasyonlarda alınan absorpsiyon spektrumları

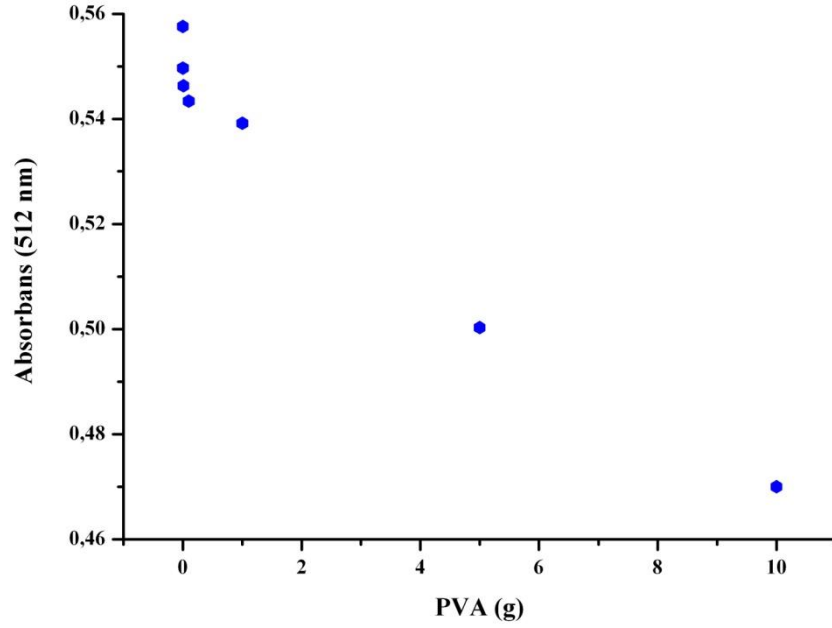
Şekil 4.8'de verilen absorpsiyon spektrumları incelendiğinde  $1,0 \times 10^{-6}$  M PyY'nin monomer bant maksimumunun 549 nm'de olduğu belirlenmiştir. Buna göre PyY'nin saf suya göre monomer bant maksimumu 3 nm kırmızıya kaymıştır. Saf su ve düşük miktarda PVA içeren çözelti ortamlarına göre meydana gelen bu spektral kayma, PVA miktarının artışıyla meydana gelen çözücü polaritesinin artmasının bir sonucu olarak açıklanabilir. Konsantrasyon artışıyla saf su ve seyreltik PVA çözelti ortamlarında yaklaşık 512 nm civarında görülen H-agregat bandının 10 g/100 mL PVA çözeltisinde çok az miktarda olduğu spektrumların incelenmesinden belirlendi. Özellikle  $5,0 \times 10^{-6}$  M PyY konsantrasyonundan sonra spektrumlarında konsantrasyon değişmesine rağmen belirgin değişikliklerin olmadığı görülmektedir. PyY'nin görünür bölgede absorplama özelliğinin saf suya göre PVA miktarıyla nasıl değiştiğini belirlemek amacıyla  $1,0 \times 10^{-4}$

M PyY'nin çeşitli PVA konsantrasyonlarında ve saf suda kaydedilen absorpsiyon spektrumlarının monomer absorpsiyon maksimumlarına göre normalize edilerek bu durum incelendi (Şekil 4.9).



**Şekil 4.9.** Saf su ve değişik miktarlarda PVA içeren çözeltilerde 1,0x10<sup>-4</sup> M PyY için normalize absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.9'da verilen absorpsiyon spektrumları ortama ilave edilen PVA miktarına bağlı olarak PyY'nin absorpsiyon spektrumunun değiştiğini açıkça ortaya koymaktadır. Bu değişimin PyB'de olduğu gibi ortama ilave edilen PVA miktarının artışıyla absorpsiyon maksimumunun kırmızıya kayması ve yaklaşık 512 nm civarında oluşan H-agregat bandının kaybolması şeklinde olduğu spektrumlardan anlaşılmaktadır. H-agregat bandının absorpsiyonunda PVA ilavesiyle meydana gelen bu değişiklik, çözeltilerdeki PVA miktarına karşı H-agregat bandının absorpsiyon grafiği edilerek daha net bir şekilde görülecektir. Bu grafik Şekil 4.10'da verilmiştir.



**Şekil 4.10.** PyY'nin H-agregat bandının PVA miktarı ile değişimi

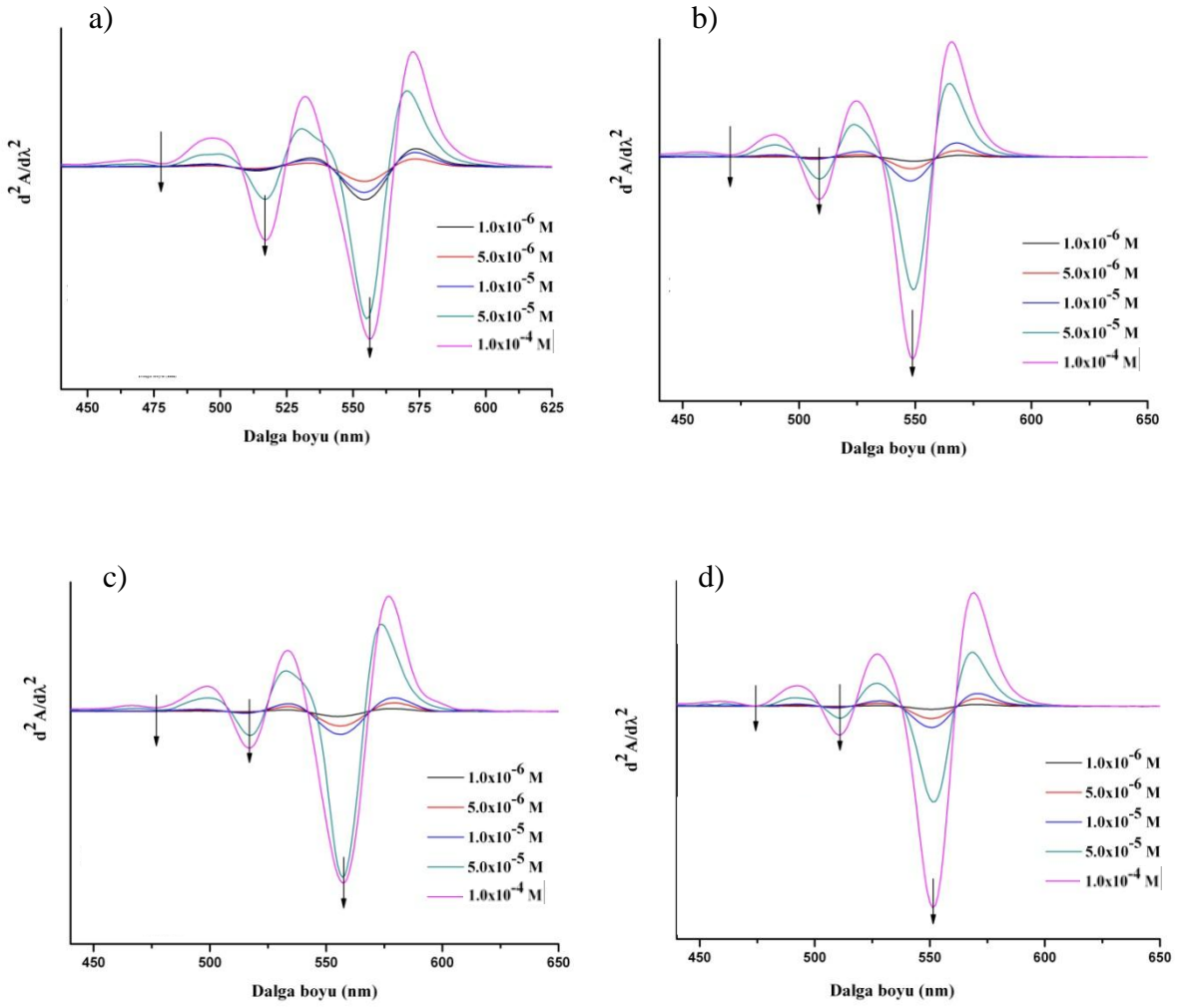
Şekil 4.10'da verilen bu grafik dikkate alındığında PyY'nin H-agregat bandının PVA miktarına bağlı olarak başlangıçta (PVA miktarlarının az olduğu çözeltilerde) yavaş, büyük miktarda PVA içeren çözeltilerde daha fazla azaldığı veya ortadan kaybolduğu görülmektedir.

PyB ve PyY'nin saf su ve değişik miktarda PVA içeren çözelti ortamlarında 450-600 nm aralığında kaydedilen absorpsiyon spektrumlarından bazı spektral değişikliklerin olduğu önceki bölümlerde belirtilmiştir. Özellikle saf su ortamında pyronin konsantrasyonunun artırılmasıyla meydana gelen ve monomere göre mavi bölgede oluşan H-agregat bandının, ortama ilave edilen PVA miktarıyla azaldığı bir başka deyişle ortama ilave edilen PVA'nın pyronin bileşiklerinin H-agregat yapılarını bozarak monomerik formu kararlı hale getirdiği absorpsiyon spektrumlarından anlaşılmaktadır. Meydana gelen bu değişiklikde PVA'nın etkisi; pyronin dye bileşiklerinin PVA'nın –OH grupları ile elektrostatik etkileşmesi sonucu dye moleküllerinin bir araya gelmesini engellemesi ile açıklanabilir. Yani, pyronin dye molekülleri polimer matriksinde kitlenerek kendi kendine (self-assemble) meydana gelecek kümeleşmeleri önlenmiş olur. Düşük PVA miktarlarında agregasyonun nispeten olması ve polimer miktarının

artışıyla agregasyonun azalması bu durumu desteklemektedir. Çünkü düşük PVA miktarlarında polimer zinciri üzerinde yer alan –OH grupları elektrostatik etkileşme sonucu özellikle hidrojen bağlarıyla dye bileşiklerinin adsorpsiyonuna neden olarak agregasyonu bir miktar artırabilmektedir. Çözeltide polimer miktarının artmasıyla zincir sayısı artacaktır. Dolayısı ile fonksiyonel –OH gruplarının sayısı artacaktır. Bu durumda dye bileşiklerinin etkileşeceği –OH sayısının artmasıyla agregasyon azalacaktır. Çünkü hidrofobik etkileşmelerden dolayı dye molekülleri bir birinden uzaktaki –OH gruplarıyla etkileşeceğinden dolayı bir araya gelmeleri engellenmiş olacaktır. PVA ve katyonik bir dye molekülü olan karbosiyanin bileşiği arasındaki elektrostatik etkileşimin hidrojen bağlarından kaynaklandığı rapor edilmiştir (Berlepsch *et al.* 2003). Bu nedenle sistemlerde agregat-monomer dengesinde polimer konsantrasyonu oldukça önemli bir role sahiptir.

PyB ve PyY bileşiklerinin polivinil alkol içeren sulu çözeltilerinde ve saf suda oluşturduğu agregat yapısı, esasen **Monomer + Monomer**  $\rightleftharpoons$  **Dimer (agregat)** denge reaksiyonuna göre gerçekleşmektedir (Arbeloa 1981). Saf su ve PVA çözeltilerinde pyronin bileşikleri için elde edilen absorpsiyon spektrumları dimer ve monomer bantlarından oluşmaktadır. Çeşitli sistemlerde absorpsiyon maksimumları bir birine yakın türlerin sahip olduğu absorpsiyon bantları bir biri ile çakışması sonucu çoğu zaman geniş absorpsiyon spektrumları elde edilir. Bu absorpsiyon spektrumlarından bileşenlere ait absorpsiyon maksimumları çeşitli programlar yardımıyla istatistik olarak veya türev spektrumları kullanılarak belirlenebilir. PyB ve PyY'nin safsu ve 10 g/100 mL PVA çözeltilerinde alınan absorpsiyon spektrumların ikinci türevi Şekil 4.11'de verilmiştir.





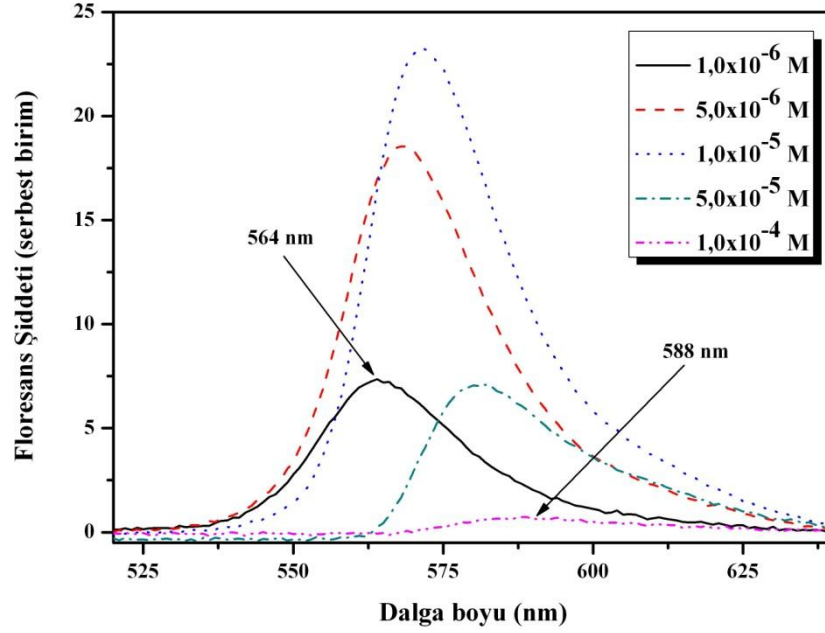
**Şekil 4.11.** PyB ve PyY'nin türev spektrumları;

\***a)** PyB'nin saf sudaki spektrumları **b)** PyY'nin saf sudaki spektrumları **c)** PyB'nin 10 g/100 mL PVA çözeltisindeki spektrumları **d)** PyB'nin 10 g/100 mL PVA çözeltisindeki spektrumları

Şekil 4.11'de verilen türev spektrumları dikkate alındığında daha önceki kısımlarda bahsedilen H-agregat absorpsiyon pikleri daha net bir şekilde görülmektedir. Daha önceki kısımlarda bahsedilen agregat piklerinin şiddetinin PVA ortamında azaldığı türev spektrumlarından da görülmektedir. Bu türev spektrumlarından her iki bileşik için H-agregat yapının  $5,0 \times 10^{-5}$  M ve  $1,0 \times 10^{-4}$  M konsantrasyonlarda daha baskın olduğu görülmektedir. Ayrıca bu türev spektrumlarından PyB için 522 nm'de ve PyY için 512 nm'de belirtilen agregat piklerinin yanı sıra kısa dalga boylu bölgede çok düşük şiddette de olsa absorpsiyon piklerinin varlığı görülmektedir. Bu pikler pyronin bileşiklerinin

trimer, tetramer..vs. yapılarına karşılık gelen absorpsiyon bantları veya agregat yapıda yer alan pyronin moleküllerinin farklı düzenlenmesinden kaynaklanan H-agregat bantları olabilir. Yapılan bir çalışmada PyY bileşiği için yaklaşık bu bölgede H-agregat yapısının oluştuğu belirtilmiştir. Bu nedenle yaklaşık pik maksimumları 480 nm civarlarında olan bu absorpsiyon bantları pyronin bileşiklerinin H-agregat bantları olarak kabul edilebilir.

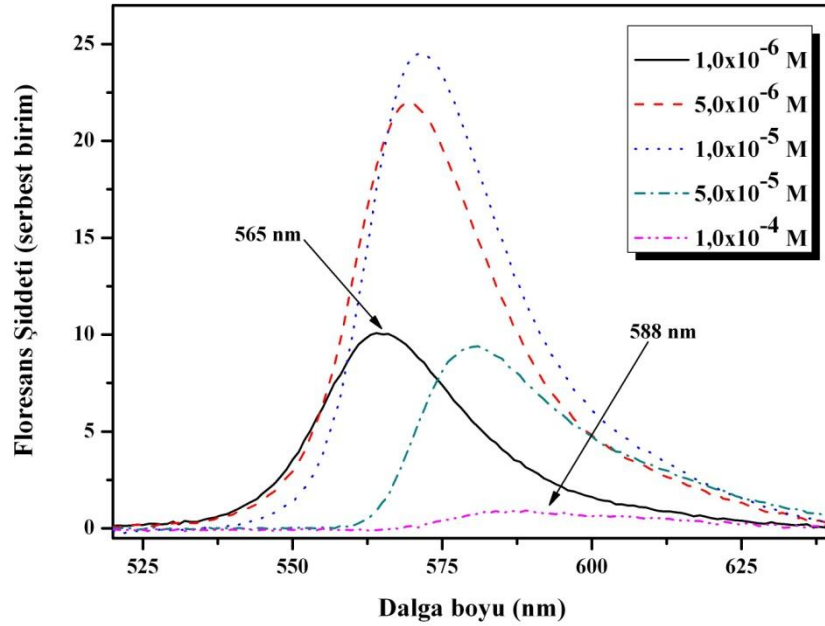
Pyronin bileşiklerinin moleküler davranışı veya moleküler düzenlenmesi üzerine çözelti ortamına ilave edilen PVA'nın etkisi absorpsiyon spektrumlarından açık bir şekilde görülmüştür. PVA ilavesiyle bu bileşiklerin absorpsiyon özelliklerinde meydana gelen değişimin floresans özellikleri üzerine nasıl bir etki yapacağı floresans çalışmasıyla aydınlatılmıştır. Alınan absorpsiyon spektrumlarında ortamda oluştuğu belirlenen agregat yapının, monomerik halde güçlü floresans özelliğe sahip olan PyB ve PyY bileşiklerinin bu özelliğini nasıl etkileyeceği oldukça önemlidir. Çünkü çözeltilerde oluşan H-agregatların genel olarak floresans özellik göstermediği eksiton teorisi dikkate alınarak izah edilmiştir (Chibisov *et al.* 1999). Bu nedenle sistemlerde H-agregat yapıların oluşması pyronin bileşiklerinin floresans özelliklerinde monomerik hallerine göre bir değişmeye neden olacağı muhtemeldir. Ancak yapılan bazı çalışmalarda H-agregatların floresans özellik gösterdiği de belirtilmiştir (Lin *et al.* 1992; Taguchi *et al.* 1994; Spano 2000). Örneğin, siyanin (cyanine) dye bileşiklerinin H-agregat yapılarının floresans özellik gösterdiği de bildirilmiştir (Mandal and Pal 2000). Bu amaçla absorpsiyon spektrumlarının kaydedildiği bütün PVA/pyronin ve su/pyronin çözelti sistemlerinde PyB ve PyY'nin floresans spektrumları uyarma dalga ( $\lambda_{ex.}$ ) boyu 500 nm'de kaydedilmiştir. Uyarma dalga boyunun 500 nm olarak seçilmesinin sebebi pyronin bileşiklerinin en etkin floresans şiddetini elde edildiği dalga boyu olduğundan dolayıdır. Bu bağlamda uyarma dalga boyunun doğru olarak seçilmesi floresans çalışmalarında oldukça önemlidir. PyB'nin  $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-4}$  M konsantrasyon aralığında saf suda alınan floresans spektrumları Şekil 4.12'de verilmiştir.



**Şekil 4.12.** Saf suda PyB'nin farklı konsantrasyonlarda alınan floresans spektrumları ( $\lambda_{ex.}=500$  nm)

Şekil 4.12'de verilen floresans spektrumları incelendiğinde, saf su içerisinde en seyreltik PyB konsantrasyonunda alınan floresans spektrumlarında emisyon maksimumu 564 nm'de olan tek bir bant elde edilmiştir. Bu şartlarda absorpsiyon spektrumlarından çözelti ortamında PyB moleküllerinin monomer formda olduğu belirlendiğinden elde edilen bu floresans bandı PyB'nin monomerik floresans bandıdır. PyB konsantrasyonunun artırılmasıyla floresans spektrumlarında şiddetin arttığı görülmektedir. Bu durum, konsantrasyonun artırılmasıyla emisyon yapan türlerin (monomer) ortamda daha fazla bulunmasından kaynaklanmaktadır. Gözlenen bu artış  $1,0 \times 10^{-5}$  M PyB konsantrasyon değerine kadar devam etmektedir. Konsantrasyonla floresans şiddetinin artmasının yanı sıra emisyon maksimumunda kırmızıya kaymanın olduğu görülmektedir. Fakat PyB konsantrasyonu  $1,0 \times 10^{-5}$  M'in üstüne çıkarıldığında floresans şiddetinin hızlı bir şekilde düştüğü görülmektedir. PyB'nin saf suda alınan absorpsiyon spektrumları dikkate alındığında agregasyonun  $5,0 \times 10^{-5}$  M'dan sonra daha yoğun olduğu görülecektir.  $1,0 \times 10^{-4}$  M PyB konsantrasyonu için düşük şiddette elde edilen bu floresans bandının maksimumu 588 nm'de oluşmuştur.

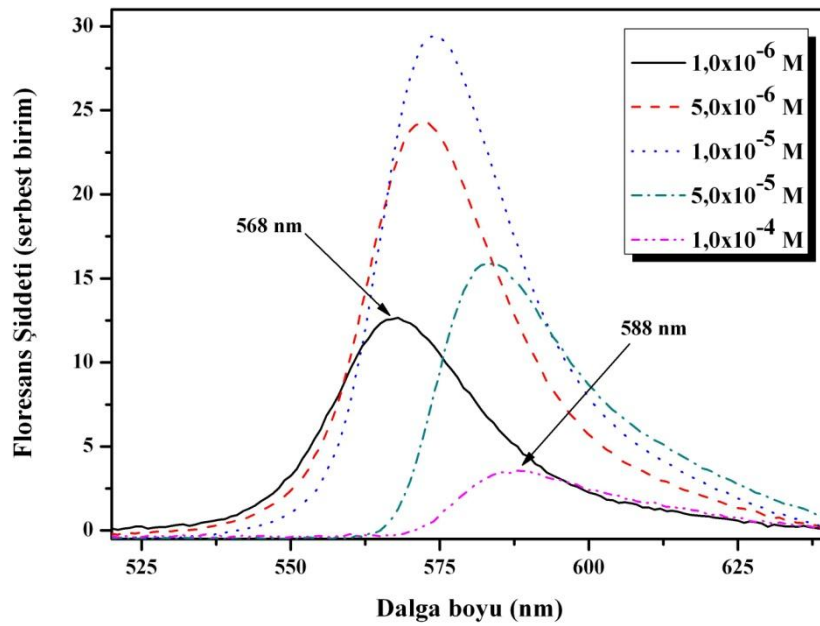
Elde edilen bu floresans spektrumu oldukça geniş olduğundan dalga boyu maksimumu yaklaşık olarak verilmiştir. PyB'nin floresans özelliğinde gözlenen bu durumlar sistemde oluşan H-agregattan, yüksek konsantrasyonlarda gözlenmesi muhtemel olan ışığın yeniden absorplanmasından (reabsorption effect) ve diğer bir agregat yapı olan J-agregattan kaynaklanan bir durum olabilir. Burada oluşan H-agregatın etkisi kesin bir şekilde gözlenirken diğer durumlar ise tam olarak kesin değildir. Işığın yeniden absorplanması ve J-agregat oluşumu daha sonra verilecek olan spektroskopik ve fotofiziksel parametrelerin sonuçlarıyla aydınlığa kavuşturulacaktır. Ayrıca en yüksek PyB konsantrasyonunda elde edilen floresans bandı bir ekzimer oluşumundan kaynaklanıyor olabilir. Çünkü ekzimer oluşumlarına ait floresans spektrumları oldukça kırmızıya kaymaktadır. PyB'nin floresans özellikleri düşük miktarda PVA içeren çözeltide de incelenmiştir. PyB'nin 0,01 g/100 mL PVA çözeltisinde alınan floresans spektrumları Şekil 4.13'de verilmiştir.



**Şekil 4.13.** 0,01 g/100 mL PVA çözeltisinde PyB'nin farklı konsantrasyonlarında alınan floresans spektrumları ( $\lambda_{ex.}=500$  nm)

Farklı konsantrasyonlarda PyB için 0,01 g/100 mL PVA çözeltisinde alınan floresans spektrumları dikkatle incelendiğinde, PyB'nin saf suda alınan spektrumları ile hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. Sadece ortama ilave edilen veya ortamda bulunan

PVA'nın PyB'nin emisyon bant maksimumunu 1 nm kırmızıya kaydırıldığı belirlenmiştir. Floresans spektrumlarında gözlenen bu değişim PyB için absorpsiyon spektrumlarında da gözlenmiştir. Yani floresans spektrumlarında meydana gelen kırmızıya kayma absorpsiyon spektrumlarında meydana gelen değişime paralel olarak gerçekleşmektedir. Kullanılan PVA çözeltilerinde polimer miktarı 10 g'a çıkarıldığında kaydedilen floresans spektrumları Şekil 4.14'de verilmiştir.

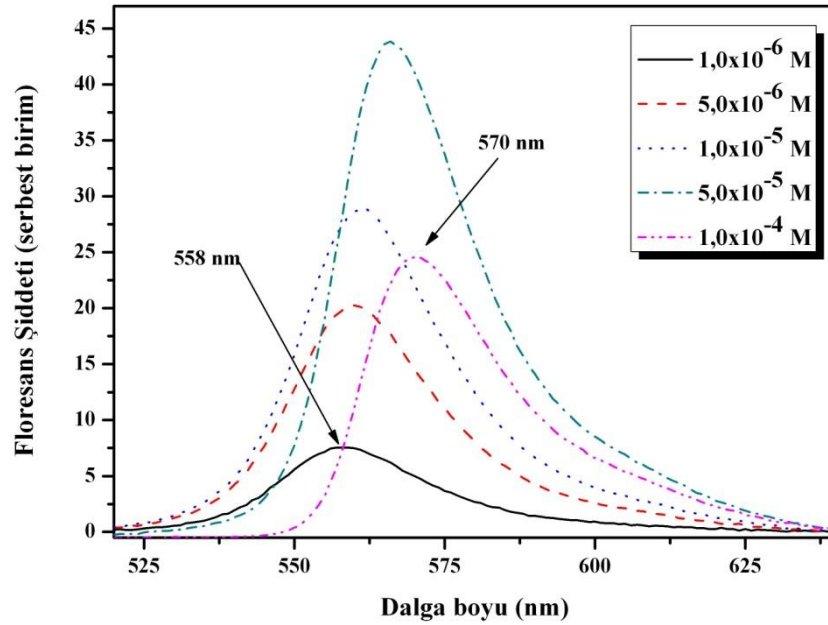


**Şekil 4.14.** 10 g/100 mL PVA çözeltisinde PyB'nin farklı konsantrasyonlarında alınan floresans spektrumları ( $\lambda_{ex.}=500$  nm)

Şekil 4.14'de verilen floresans spektrumları PyB için bundan önce verilen spektrumlarla kıyaslandığında 10 g/100 mL PVA çözeltisinde PyB'nin bütün konsantrasyonları için floresans şiddetinin arttığı görülmektedir. En seyreltik PyB konsantrasyonunda alınan floresans spektrumunun emisyon bant maksimumu 568 nm'de oluşmuştur. Aynı PyB konsantrasyonunda saf su ve 0,01 g'lık PVA çözeltisindeki spektrumları dikkate alındığında emisyon bant maksimumu yaklaşık 4 nm kırmızıya kaymıştır. Bu durumun PVA ilavesiyle absorpsiyon spektrumlarında gözlenen değişikliğe paralel bir şekilde gerçekleştiği açıkça görülmektedir. Şekil 4.14'de verilen spektrumlardan floresans şiddetindeki artış burada da yine  $1,0 \times 10^{-5}$  M a kadar devam etmekte olup daha yüksek

konsantrasyonlarda azalmıştır. En yüksek PyB konsantrasyonunda emisyon maksimumu yaklaşık olarak 588 nm olarak belirlenmiştir. PyB için daha önceden verilen spektrumlarla 10 g'lık PVA çözeltisinde alınan PyB'nin floresans spektrumu kıyaslandığında emisyon şiddetinin arttığı görülmektedir. Özellikle bu artışın agregasyonun en yoğun olduğu  $5,0 \times 10^{-5}$  M ve  $1,0 \times 10^{-4}$  M konsantrasyon değerlerinde olduğu anlaşılmıştır. Bu durum, çözeltiliye ilave edilen PVA'nın  $1,0 \times 10^{-4}$  M PyB konsantrasyonunda saf suda oluşan ve floresans özelliği olmayan H-agregat yapıyı bozduğu ve dengeyi floresans özelliği olan monomerik hali oluşturmasıyla açıklanabilir (Arbeola-II 1981).

PyB için gerçekleştirilen floresans çalışması PyY için de yapılarak sonuçlar tartışılmıştır. PyY'nin saf su içerisinde uyarma dalga boyu 500 nm'de kaydedilen floresans spektrumları Şekil 4.15'de verilmiştir.

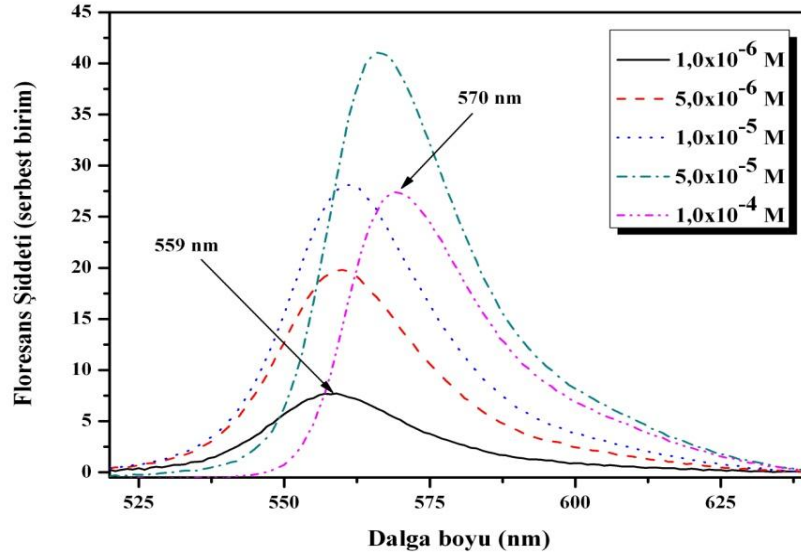


**Şekil 4.15.** Saf suda PyY'nin farklı konsantrasyonlarda alınan floresans spektrumları ( $\lambda_{ex.}=500$  nm)

Şekil 4.15'den saf suda en seyreltik PyY konsantrasyonunda alınan spektrumun emisyon bant maksimumu 558 nm olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu floresans

spektrumu PyY'nin monomerik formuna karşılık gelen floresans spektrumu olarak kabul edilmektedir. PyY konsantrasyonunun artırılmasıyla floresans şiddetinin arttığı görülmektedir. Bu artış PyY için  $5,0 \times 10^{-5}$  M'a kadar devam etmektedir. Bu esnada PyY'nin emisyon bant maksimumu kırmızıya kaymaktadır. PyY konsantrasyonu  $1,0 \times 10^{-4}$  M'a çıkarıldığında floresans şiddetinin azaldığı ve emisyon bant maksimumunun 570 nm'ye kaydığı belirlenmiştir. Floresans şiddetinde gözlenen bu azalma PyB'ye ait floresans spektrumlarının açıklandığı kısımda bahsedildiği gibi çözeltilerde oluşan ve floresans özelliği olmayan H-tipi bir agregasyondan kaynaklanmaktadır. Floresans şiddetinde meydana gelen azalma doğrudan H-agregat yapının bir fonksiyonu olabileceği gibi aynı zamanda sistemde bulunana emisyon yapan türlerden (monomer) H-agregata bir enerji transferinin sonucu da olabilir (De *et al.* 2005). Yine burada da gözlenen emisyon bant maksimumlarının kırmızıya kayması, sistemde oluşan agregasyondan kaynaklanabileceği gibi dye konsantrasyonunun artışıyla meydana gelen ışığın yeniden absorplanması (reabsorption) ile de olabilir. Işığın yeniden absorplanması yüksek dye konsantrasyonlarında gözlenen bir olaydır. Bu durum, emisyon yapan bir molekülün sahip olduğu uyarılma enerjisinin yakın komşuluğundaki özdeş bir başka moleküle transfer edilmesiyle gerçekleşmektedir (Drexhage *et al.* 1973; Itho *et al.* 1984; El-Daly *et al.* 1995). Bu olay esnasında enerji kayıpları olduğundan dolayı floresans spektrumunda kırmızıya kayma ve floresans şiddetinde bir azalma gözlenmektedir.

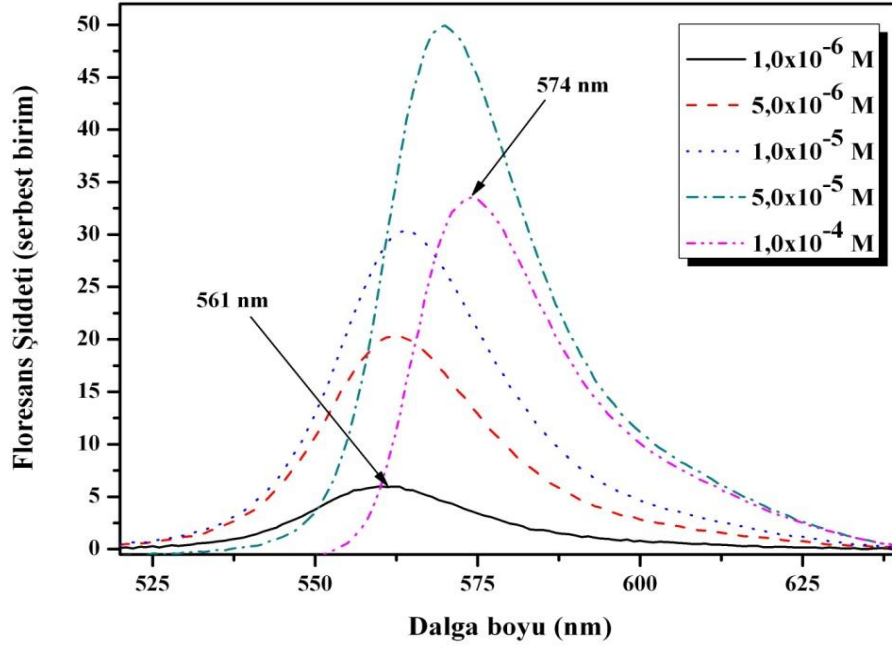
PyY'nin seyreltik PVA çözeltilisinde alınan floresans spektrumları Şekil 4.16'da verilmiştir.



**Şekil 4.16.** 0,01 g/100 mL PVA çözeltisinde PyY'nin farklı konsantrasyonlarında alınan floresans spektrumları ( $\lambda_{ex.}=500$  nm)

Şekil 4.16'da verilen floresans spektrumları incelendiğinde, PyY'nin  $1,0 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonu için alınan floresans spektrumunda emisyon maksimumu 559 nm'de olan tek bir bant gözlenmiştir. Saf su ortamında aynı konsantrasyonda alınan floresans spektrumunda bu bantın maksimumu 558 nm olarak belirlenmiştir. Gözlenen bu 1 nm'lik kayma polarite etkisiyle açıklanmaktadır. PyY konsantrasyonunun artışıyla yaklaşık  $5,0 \times 10^{-5}$  M a kadar floresans şiddetinde bir artış gözlenmiştir. Bu artışın yanı sıra emisyon bant maksimumunda kırmızıya kayma meydana gelmiştir. Konsantrasyonun daha fazla artırılmasıyla floresans şiddetinde bir azalma olduğu gözlenmiştir. Aynı konsantrasyonda saf su da alınan floresans spektrumlarıyla kıyaslandığında şiddetteki azalmanın daha az olduğu belirlenmiştir. 0,01 g'luk PVA çözeltisinde en yüksek PyY konsantrasyonunda elde edilen floresans spektrumunun emisyon bant maksimumu 570 nm olarak tesbit edilmiştir. Hazırlanan PVA çözeltilerinde polimer miktarı 10 g/100 mL'ye çıkarılarak hazırlanan çözeltide PyY'nin floresans spektrumları alınmıştır (Şekil 4.17).





**Şekil 4.17.** 10 g/100 mL PVA çözeltisinde PyY'nin farklı konsantrasyonlarında alınan floresans spektrumları ( $\lambda_{ex.}=500$  nm)

Daha önceki bölümlerde PyB için bahsedilen bu bileşiğin floresans özelliğindeki değişikliğin PyY'de de olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.17'de verilen spektrumlarda  $1,0 \times 10^{-6}$  M PyY için 10 g'lık PVA çözeltisinden elde edilen spektrumlarda emisyon bant maksimumu 561 nm olarak belirlenmiştir. Buna göre en yüksek PVA konsantrasyonlarında seyreltik PyY'nin floresans bant maksimumu saf sudakine göre 3 nm kırmızıya kaymıştır. Bu çözelti ortamında PyY konsantrasyonunun artırılmasıyla floresans şiddetinin  $5,0 \times 10^{-5}$  M'a kadar arttığı ve aynı zamanda kırmızıya kaydığı belirlenmiştir. PyY konsantrasyonu  $1,0 \times 10^{-4}$  M'a çıkarıldığında floresans şiddeti azalmıştır. Floresans şiddetinde gözlenen bu azalmanın agregasyondan olduğu bilinmekte olup fakat bu azalma miktarı seyreltik PVA çözeltisine ve saf suya göre çok daha azdır. Bu durum daha önceden de bahsedilen PVA etkisiyle ışımsız geçişlere neden olan agregat yapıların bozularak monomerik formun daha baskın hale gelmesinin bir sonucudur. Bu konsantrasyonda elde edilen bu bandın emisyon maksimumu 574 nm'de olduğu belirlenmiştir.

Pyronin bileşiklerinin saf su ve PVA çözeltilerinde moleküler davranışlarını daha ileri boyutta incelemek amacıyla ilgili sistemlerde moleküllerin kuantum verimleri, ışıklı ve ışısız geçiş hız sabitleri, floresans ömürleri gibi çeşitli fotofiziksel parametrelerle incelenmiştir. Bu fotofiziksel parametreler, floresans özelliğe sahip bileşiklerin bu özelliklerini değerlendirmek amacıyla sıklıkla başvurulan parametrelerdir. Bu bağlamda çeşitli çözelti ortamlarında pyronin bileşikleri için Parker-Rees metoduna göre hesaplanan floresans kuantum verimleri Çizelge 4.1’de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.** Saf su ve PVA çözeltilerinde farklı PyB ve PyY konsantrasyonlarında hesaplanan floresans kuantum verimleri ( $\Phi_f$ )

[PyB]/ (M)	Saf su	PVA (0,01 g / 100 mL)	PVA (10 g / 100 mL)
	Py B ( $\Phi_f$ )	Py B ( $\Phi_f$ )	Py B ( $\Phi_f$ )
$1,0 \times 10^{-6}$	0,13±0,01	0,21±0,02	0,25±0,03
$5,0 \times 10^{-6}$	0,10±0,02	0,16±0,03	0,20±0,01
$1,0 \times 10^{-5}$	0,07±0,01	0,13±0,01	0,18±0,02
$5,0 \times 10^{-5}$	0,02±0,01	0,03±0,01	0,06±0,02
$1,0 \times 10^{-4}$	0,006	0,009	0,01±0,01

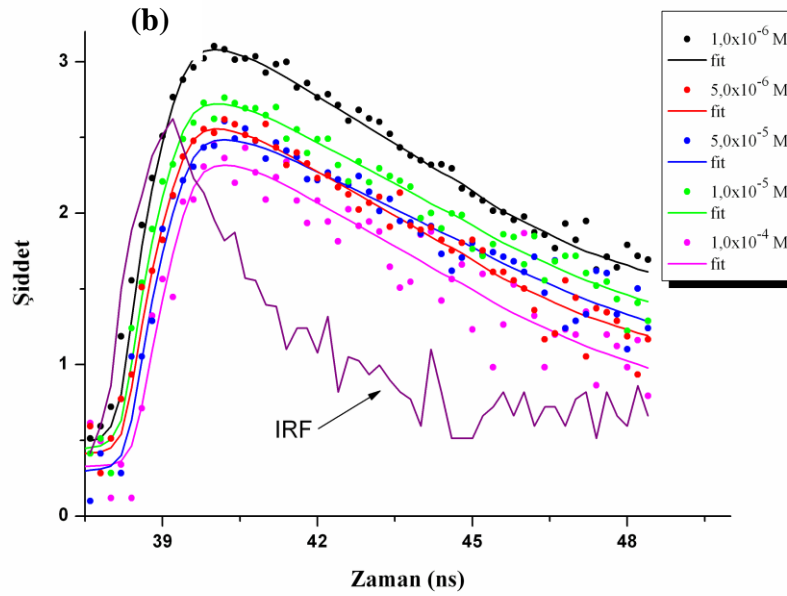
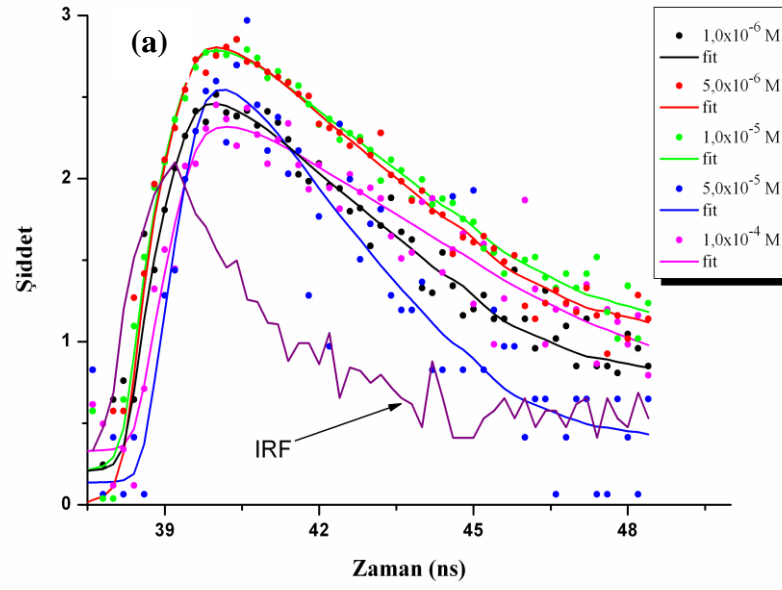
[PyY]/ (M)	Saf su	PVA (0,01 g / 100 mL)	PVA (10 g / 100 mL)
	Py Y ( $\Phi_f$ )	Py Y ( $\Phi_f$ )	Py Y ( $\Phi_f$ )
$1,0 \times 10^{-6}$	0,22±0,01	0,39±0,02	0,41±0,01
$5,0 \times 10^{-6}$	0,20±0,02	0,34±0,01	0,40±0,02
$1,0 \times 10^{-5}$	0,18±0,01	0,30±0,02	0,33±0,03
$5,0 \times 10^{-5}$	0,10±0,02	0,21±0,02	0,22±0,01
$1,0 \times 10^{-4}$	0,08±0,01	0,11±0,01	0,12±0,02

Çizelge 4.1’de verilen sonuçlara göre, PyY için saf suda en seyreltik şartlarda floresans kuantum verimi 0,22 olarak hesaplanmıştır. Bu değer saf suda dye konsantrasyonunun artmasıyla ( $1,0 \times 10^{-4}$  M’a kadar) kuantum veriminin 0,08’e kadar azalmıştır. PyY için kuantum verimindeki bu keskin azalma agregasyonun bir sonucudur. Çünkü çözeltilerde H-agregat yapının artması mevcut türün floresans şiddetinde ve kuantum veriminde bir azalmaya neden olduğu bilinmektedir (Chibisov *et al.* 1999). PyY için benzer çalışma PVA çözeltilerinde yapılmıştır. PyY’nin saf sudaki kuantum verimlerinde gözlenen bu azalma 0,01 g/lık ve 10 g/lık PVA çözeltilerinde de gözlenmiştir. Fakat PVA çözeltilerinde PyY için hesaplanan kuantum verimlerinde saf suda hesaplanan değerlere göre önemli bir artışın olduğu görülmektedir. Bu durum PyY’nin  $1,0 \times 10^{-6}$  M konsantrasyon değeri için hesaplanan sonuçlar dikkate alınarak kıyaslanabilir. Belirtilen konsantrasyonda PyY’nin saf suda kuantum verimi 0,22 iken 0,01 g/100 mL PVA çözeltilerinde ise bu değer 0,39’a yükseldiği Çizelge 4.1’den anlaşılmaktadır. PVA miktarının daha fazla olduğu çözeltilerde (10 g/100 mL) hesaplanan kuantum veriminin 0,41 olduğu görülmektedir. Verilen bu değerlerden çözeltilerde bulunan PVA’nın PyY bileşiğinin kuantum verimini artırdığı sonucu ortaya çıkmaktadır. Bu durum PVA zincirlerinin PyY’nin H-agregat yapısını bozarak floresans şiddetinde bir artışa neden olmuş ve bunun doğal bir sonucu olarak kuantum verimini artırmıştır. Çünkü sistemin floresans şiddeti ile kuantum verimi arasında doğrusal bir ilişki söz konusudur. Bu durum Parker-Rees metodu için verilen eşitlikten rahatlıkla görülebilir.

Aynı yöntemle PyB’nin de floresans kuantum verimleri hesaplanmıştır. Saf suda PyB’nin kuantum verimleri dikkate alındığında  $1,0 \times 10^{-6}$  M PyB’nin kuantum verimi 0,13 olarak hesaplanmıştır. PyB konsantrasyonu artırılmasıyla bu bileşik için hesaplanan kuantum verimlerinin konsantrasyonla azaldığı belirlenmiştir.  $1,0 \times 10^{-4}$  M PyB konsantrasyonunda bu değer 0,006 olarak hesaplanmıştır. Aynı konsantrasyon aralığında PyB için PVA çözeltilerinde kuantum verimleri hesaplanmıştır. Seyreltik PVA (0,01 g/100 mL) çözeltilerinde yapılan hesaplamalarda  $1,0 \times 10^{-6}$  M PyB kuantum verimi 0,21 olarak belirlenmiştir. Aynı çözelti ortamında PyB konsantrasyonunun artırılmasıyla kuantum verimi konsantrasyonla paralel olarak  $1,0 \times 10^{-4}$  M’da 0,009 olarak hesaplanmıştır. PVA miktarının (10 g/100 mL) yüksek olduğu çözelti ortamında

yapılan hesaplamalarda en seyreltik PyB için kuantum verimi 0,25 ve en derişik ( $1,0 \times 10^{-4}$  M) PyB için 0,01 olarak hesaplanmıştır. PyB için hesaplanan kuantum verimleri dikkate alındığında PVA'nın çözelti ortamına ilave edilmesi genel olarak PyB'nin kuantum verimlerinde bir artışa neden olduğu söylenebilir. Bu durum PyB'nin  $1,0 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonlarında değişik çözeltilerde hesaplanan kuantum verimleri dikkate alınır, PyB'nin saf su, seyreltik PVA ve derişik PVA ortamlarında sırasıyla 0,13; 0,21 ve 0,25 olarak hesaplanmıştır. Saf suya göre çözeltiye PVA eklenmesi kuantum veriminde dikkate değer bir artışa sebep olmuştur. Bu durum PVA'nın çözeltide oluşan ve floresans özelliği olmayan H-agregat yapıların bozulmasıyla açıklanabilmektedir. Ortamda H-agregat yapının PVA zincirleri ile bozulmasıyla emisyon özelliği olan monomerik PyB moleküllerinin artması floresans şiddetinde bir artışa ve bunun sonucu olarak kuantum verimlerinde bir artışa neden olmuştur. Bu sonuçlardan kuantum verimindeki artışın türlerin floresans şiddetlerinde bir artışa paralel olduğu hem PyB hem de PyY için gözlenmiştir.

PyB ve PyY bileşiklerinin moleküler davranışlarının belirlenmesinde önemli fotofiziksel parametrelerden bir diğeri ise sistemin uyarılmış seviyede harcağığı süreyi belirten floresans ömür değerleridir. Bu değer sistemin fotofiziksel özellikleri hakkında önemli bilgiler içermektedir. İlgili bileşiklerin floresans ömür değerleri zamana bağlı olarak alınan floresans durulma spektrumlarının, ölçümlerin alındığı sistemin proğramı yardımıyla fit edilerek hesaplanmıştır. Bu tez kapsamında bütün çözelti sistemlerinde ve çalışılan bütün dye konsantrasyonlarında zamana bağlı floresans durulma spektrumları alınmıştır. Fakat burada alınan bu spektrumlardan sadece PyB ve PyY'nin saf su içerisinde alınan floresans durulma spektrumları verilecektir. Diğer sistemler için alınan spektrumları verilmeyecek ve sadece hesaplanan floresans ömür değerleri nanosaniye cinsinden verilecektir. Bu bağlamda PyB ve PyY'nin saf su ortamında alınan floresans durulma spektrumları ve fit edilmiş halleri sırasıyla Şekil 4.18.a ve Şekil 4.18.b'de verilmiştir.



Şekil 4.18. PyB (a) ve PyY (b) bileşiklerinin saf suda alınan floresans durulma spektrumları ve fitleri (IRF: cihazın uyarma dalga boyundaki cevabı)

Şekil 4.18’de verilen floresans durulma spektrumlarında, nokta simgeleri alınan floresans durulma spektrumlarını ve düz çizgiler ise bu durulma spektrumlarına verilen uygun fitleri göstermektedir. Bu spektrumlarda ve bütün diğer alınan floresans durulma spektrumları için uyarma dalga boyu 500 nm kullanılmıştır. Bu tür sistemler de elde edilen floresans durulma (Fluorescence Decay) spektrumları çeşitli değerler dikkate alınarak fit edilebilir. Dikkate alınan bu değerler  $\chi^2$  (chi-square) ve Durbin-Watson istatistik parametreleridir. Bu değerler dikkate alınarak herhangi bir floresans durulma spektrumuna verilen fitin uygun olup olmadığına karar verilir. Çalışmalarımızda dikkate aldığımız parametre  $\chi^2$  dir. Bu değerın ikiden küçük olması verilen fitin uyumlu olduğunu belirtmektedir. Floresans durulma spektrumları fit edilirken bir veya daha fazla eksponansiyel göre fit edilebilir. Bu durum denklemlerle

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad 4.1$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada  $I(t)$  floresans şiddeti,  $A_i$  genlik ve  $\tau_i$  ise floresans ömür ( $i = 1, 2, \dots$ ) değerlerini ifade eder (Miura *et al.* 2001; Ray *et al.* 2005). Bu denklem birden fazla eksponansiyel sahip floresans durulmaların analizinde kullanılır. Kısaca sistemde emisyon (floresans) özelliğe sahip ne kadar farklı tür varsa o kadar eksponansiyel değer olacaktır. PyB ve PyY için çeşitli çözelti ortamlarında alınan bütün floresans durulma spektrumları hem bir eksponansiyel (single exponential) hem de iki (biexponential) veya daha fazla eksponansiyellere göre analiz edildi. Yapılan analizlerden elde edilen istatistiksel parametrelerin değerlendirilmesiyle pyronin bileşikleri için elde edilen bütün floresans durulma spektrumlarının tek eksponansiyel olduğu sonucuna varılmıştır. Bu sonuca birden fazla eksponansiyel göre analiz edilen spektrumların  $\chi^2$  değerlerinin kabul edilebilir sınırları aşmasının belirlenmesinden dolayı ulaşılmıştır.

PyB bileşiği için çeşitli çözelti ortamlarında hesaplanan floresans ömür değerleri ve bunlara bağlı olarak belirlenen ışımalı geçiş hız sabitleri ve ışımasız geçiş hız sabitleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

**Çizelge 4.2.** Saf su ve çeşitli PVA çözeltilerinde PyB'nin floresans ömür değerleri ( $\tau$ ), ışımali geçiş sabiti ( $k_r$ ) ve ışımaz geçiş hız sabiti ( $k_{nr}$ ) değerleri

[PyB]/ (M)	Saf su		PVA (0,01 g / 100 mL)		PVA (10 g / 100 mL)	
	$k_r$ (ns <sup>-1</sup> )	$k_{nr}$ (ns <sup>-1</sup> )	$k_r$ (ns <sup>-1</sup> )	$k_{nr}$ (ns <sup>-1</sup> )	$k_r$ (ns <sup>-1</sup> )	$k_{nr}$ (ns <sup>-1</sup> )
1,0x10 <sup>-6</sup>	0,180	0,602	0,304	0,565	0,236	0,339
5,0x10 <sup>-6</sup>	0,164	0,698	0,218	0,622	0,165	0,335
1,0x10 <sup>-5</sup>	0,106	0,652	0,175	0,658	0,145	0,338
5,0x10 <sup>-5</sup>	0,024	0,706	0,034	0,701	0,038	0,351
1,0x10 <sup>-4</sup>	0,005	0,605	0,010	0,742	0,008	0,378

[PyB]/ (M)	Saf su		PVA (0,01 g / 100 mL)		PVA (10 g / 100 mL)	
	$\tau$ (ns)	$\chi^2$	$\tau$ (ns)	$\chi^2$	$\tau$ (ns)	$\chi^2$
1,0x10 <sup>-6</sup>	1,28±0,02	0,9	1,15±0,01	0,9	1,74±0,01	1,0
5,0x10 <sup>-6</sup>	1,16±0,01	1,1	1,18±0,01	0,9	2,00±0,02	0,9
1,0x10 <sup>-5</sup>	1,32±0,03	1,0	1,20±0,02	0,8	2,07±0,02	1,0
5,0x10 <sup>-5</sup>	1,37±0,01	0,8	1,36±0,03	0,7	2,57±0,05	1,2
1,0x10 <sup>-4</sup>	1,64±0,04	0,9	1,43±0,02	0,6	2,59±0,03	1,2

Çizelge 4.2'ye göre PyB bileşiğinin saf su ortamında hesaplanan floresans ömür değerleri, seyreltik PyB konsantrasyonlarında floresans ömür değeri 1,28 ns iken konsantrasyon artışıyla bu değer arttığı görülmektedir. PyB konsantrasyonu  $1,0 \times 10^{-4}$  M olduğunda bu değer 1,64 ns olarak hesaplanmıştır. 0,01 g/100 mL PVA çözeltisinde yapılan çalışmada ise  $1,0 \times 10^{-6}$  M PyB için hesaplanan floresans ömrü 1,15 ns olup en derişik PyB için floresans ömür 1,43 ns olarak belirlenmiştir. 10 g/100 mL PVA çözeltisinde PyB'nin en seyreltik ve en derişik konsantrasyonu için floresans ömür değerleri sırasıyla 1,74 ns ve 2,59 ns olarak hesaplanmıştır. Çizelge 4.2'den de görüldüğü üzere bütün çözelti ortamlarında PyB'nin konsantrasyonunun artırılması floresans ömür değerinin de bir artışa neden olmuştur. Fakat bütün çözelti ortamlarında PyB için hesaplanan  $k_r$  değerleri her bir çözelti ortamının kendi içindeki durumu dikkate alındığında konsantrasyon artışıyla azaldığı buna karşın  $k_{nr}$  değerlerinin arttığı görülmektedir. Bu durum konsantrasyon artışıyla ışımali geçişlerin azaldığı buna karşın ışımatsız geçişlerin arttığını göstermektedir. PyB için  $k_r$  değeri saf su ve 10 g'lık PVA çözeltisinde elde edilen değerler ile kıyaslandığında PVA ilavesiyle bu değer arttığı görülmektedir. Bu değer  $1,0 \times 10^{-6}$  M PyB için saf su ortamında 0,180 ve 10 g'lık PVA çözeltisinde 0,236 olarak hesaplanmıştır. Bu durum floresans spektrumları açıklanırken değinilen PVA'nın sistemin floresans şiddetini artırmasının bir sonucu olarak kabul edilmektedir.

PyY bileşiği için çeşitli çözelti ortamlarında hesaplanan floresans ömür değerleri ve bunlara bağlı olarak belirlenen ışımali geçiş hız sabitleri ve ışımatsız geçiş hız sabitleri Çizelge 4.3'de verilmiştir.



**Çizelge 4.3.** Saf su ve çeşitli PVA çözeltilerinde PyY'nin floresans ömür değerleri ( $\tau$ ), ışımali geçiş sabiti ( $k_r$ ) ve ışımatsız geçiş hız sabiti ( $k_{nr}$ ) değerleri

[PyY] / (M)	Saf su		PVA (0,01 g / 100 mL)		PVA (10 g / 100 mL)	
	$k_r$ (ns <sup>-1</sup> )	$k_{nr}$ (ns <sup>-1</sup> )	$k_r$ (ns <sup>-1</sup> )	$k_{nr}$ (ns <sup>-1</sup> )	$k_r$ (ns <sup>-1</sup> )	$k_{nr}$ (ns <sup>-1</sup> )
1,0x10 <sup>-6</sup>	0,229	0,292	0,363	0,196	0,278	0,131
5,0x10 <sup>-6</sup>	0,212	0,332	0,318	0,250	0,292	0,150
1,0x10 <sup>-5</sup>	0,189	0,367	0,260	0,260	0,224	0,183
5,0x10 <sup>-5</sup>	0,102	0,408	0,180	0,335	0,122	0,208
1,0x10 <sup>-4</sup>	0,055	0,400	0,094	0,401	0,066	0,265

[PyY] / (M)	Saf su		PVA (0,01 g / 100 mL)		PVA (10 g / 100 mL)	
	$\tau$ (ns)	$\chi^2$	$\tau$ (ns)	$\chi^2$	$\tau$ (ns)	$\chi^2$
1,0x10 <sup>-6</sup>	1,92±0,02	0,7	1,79±0,02	0,8	2,45±0,03	1,1
5,0x10 <sup>-6</sup>	1,84±0,01	0,8	1,76±0,02	0,9	2,26±0,02	1,1
1,0x10 <sup>-5</sup>	1,80±0,01	0,9	1,92±0,03	0,8	2,46±0,02	1,0
5,0x10 <sup>-5</sup>	1,96±0,04	1,2	1,94±0,01	0,8	3,02±0,01	0,8
1,0x10 <sup>-4</sup>	2,20±0,03	1,0	2,02±0,01	0,9	3,03±0,01	1,3

Çizelge 4.3'ye göre PyY bileşiğinin saf su ortamında hesaplanan floresans ömür değerleri dikkate alındığında, seyreltik PyY konsantrasyonlarında hesaplanan floresans ömür 1,92 ns iken dye konsantrasyon  $1,0 \times 10^{-4}$  M'a kadar artırıldığında bu değer arttığı görülmektedir. Saf suda en derişik PyY için bu değer 2,20 ns olarak belirlenmiştir. 0,0 g'lık PVA çözeltisinde yapılan çalışmada  $1,0 \times 10^{-6}$  M PyY için hesaplanan floresans ömrü 1,79 ns olup PyY konsantrasyonunun artışıyla hesaplanan floresans ömür değerlerde bir artış meydana getirmiştir.  $1,0 \times 10^{-4}$  M PyY için bu çözelti ortamında floresans ömür 2,02 ns olarak hesaplanmıştır. 10 g'lık PVA çözeltisinde PyY'nin en seyreltik ve en derişik konsantrasyonu için floresans ömür değerleri sırasıyla 2,45 ns ve 3,03 ns olarak hesaplanmıştır. Ayrıca çizelge 4.3'den de görüldüğü üzere ayrı ayrı bütün çözelti ortamlarında PyY'nin konsantrasyonunun artırılması floresans ömür değerinde bir artışa neden olmuştur. Fakat PyB ile ilgili yapılan çalışmalarda görüldüğü gibi bütün çözelti ortamlarında PyY için hesaplanan  $k_r$  değerleri ayrı ayrı her bir çözelti için konsantrasyon artışıyla azalırken buna karşın  $k_{nr}$  değerlerinin arttığı belirlenmiştir. Bu durum konsantrasyon artışıyla ışımaz geçişlerin artmasının ve ışımaz geçişlerin azalmasının bir sonucudur. PyY için  $k_r$  değeri saf su ve 10 g'lık PVA çözeltisinde elde edilen değerlerle kıyaslandığında PVA ilavesiyle bu değer arttığı görülmektedir. Bu değer  $1,0 \times 10^{-6}$  M PyY için saf su ortamında 0,229 ve 10 g'lık PVA çözeltisinde 0,278 olarak hesaplanmıştır. Bu durum floresans spektrumları açıklanırken değinilen PVA'nın, sistemin floresans şiddetini artırmasının bir sonucu olarak kabul edilmektedir. PyB ve PyY için  $1,0 \times 10^{-6}$  M konsantrasyonlarında saf su ve 10 g'lık PVA çözeltisinde hesaplanan  $k_r$  değerlerindeki artış dikkate alındığında, PyB'deki artışın PyY'e göre daha fazla olduğu dikkati çekmektedir. Bu durum absorpsiyon spektrumlarıyla belirlenen agregat oluşumunun saf suda PyB'de daha fazla olmasıyla açıklanabilir.

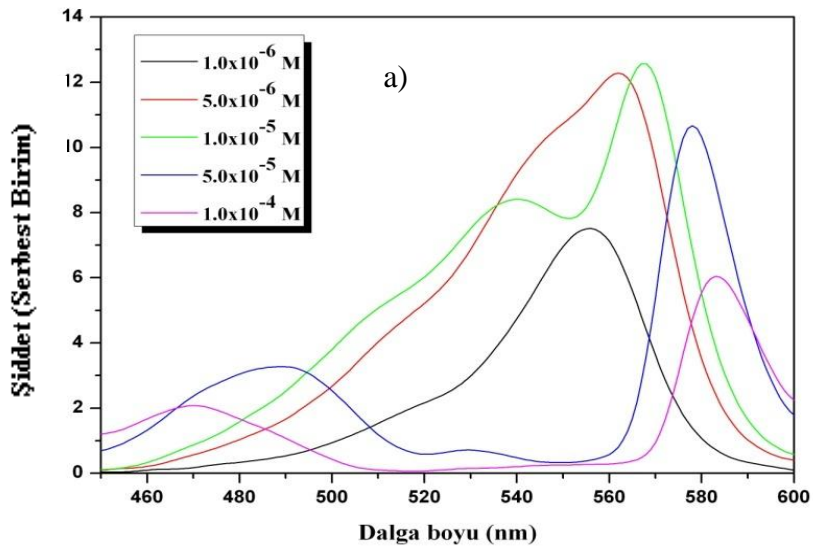
Çizelge 4.2 ve 4.3'de verilen değerlerden her iki bileşik için ilginç olan bir diğer durum floresans ömür değerlerinde gözlenmiştir. Pyronin bileşikleri için saf su ortamında hesaplanan floresans ömür değerlerinin aynı dye konsantrasyonu için ortama az miktarda PVA ilavesiyle 0,01 g'lık PVA çözeltisinde, bir miktar düşüş gösterdiği görülmektedir. Ortama ilave edilen PVA miktarı artırıldığında floresans ömürlerinde arttığı

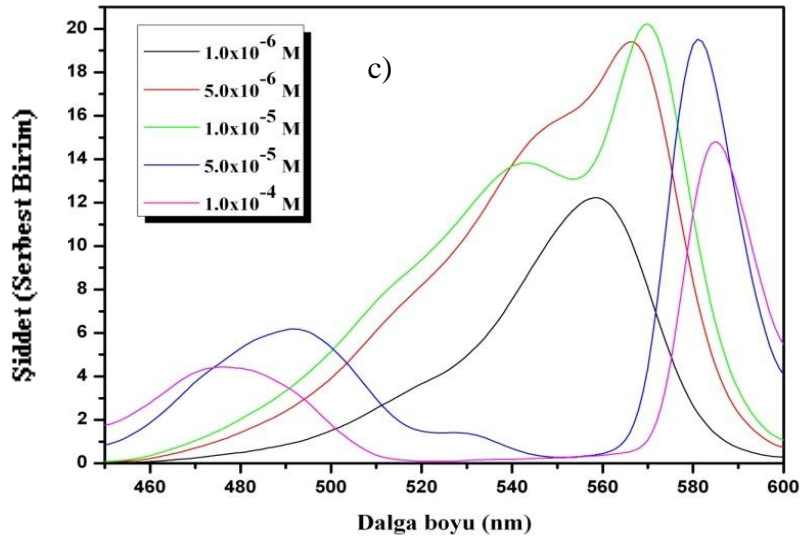
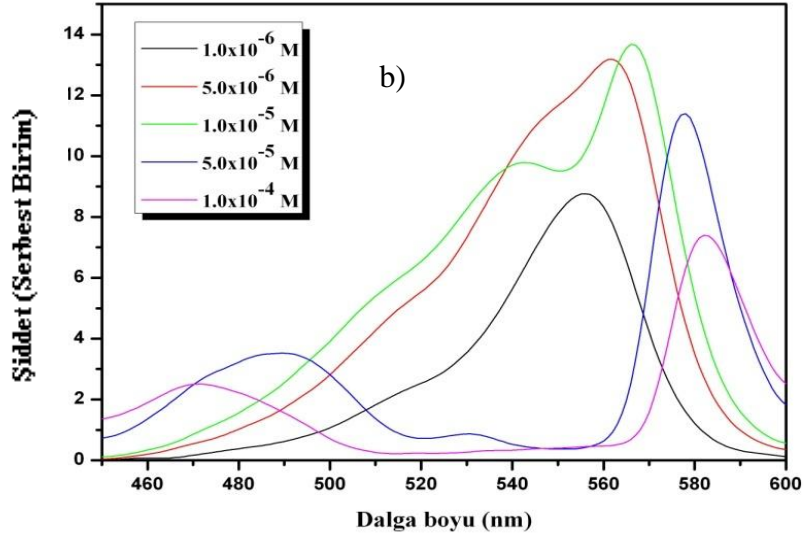
gözlenmiştir. Bu durum, saf su ortamından seyreltik PVA ortamına geçilirken değişen polaritenin bir sonucu olarak kabul edilebilir. Yüksek PVA içeren çözeltide ise floresans ömürlerinin artması PVA ilavesiyle floresans ömürlerinin azalmasına neden olan H-agregat yapıların bozulmasıyla açıklanmaktadır. Çünkü çözeltide floresans özelliği olmayan H-agregat yapıların oluşması sistemin floresan şiddetinde, kuantum verimlerinde ve floresans ömür değerlerinde azalmaya neden olmaktadır.

Pyronin bileşikleri için çeşitli çözelti ortamlarında hesaplanan floresans ömür değerleri dye konsantrasyonlarının artışının bir sonucu olarak incelendiğinde bu değerlerin arttığı çizelgelerden görülmektedir. Burada dye konsantrasyonunun artışıyla pyroninlerin floresans ömür değerlerindeki artış ve floresans spektrumlarında gözlenen dalga boyu maksimumlarının kırmızıya kayması iki şekilde izah edilebilir. Bunlardan biri konsantrasyon artışıyla dye bileşiklerinde gözlenmesi muhtemel olan baş-kuyruk (head-to-tail) yapıda oluşan J-agregat yapıların oluşmasıdır. Çünkü eksiton teorisi dikkate alındığında herhangi bir sistemde oluşan J-agregat yapılar floresan spektrumunda kırmızıya kaymaya ve floresans ömürlerinde bir artışa neden olmaktadır. Bir diğeri ise konsantre dye çözeltilerinde gözlenen ışığın yeniden absorplanması (reabsorption) etkisidir (Kasha *et al.* 1965; Drexhage *et al.* 1973; Itho *et al.* 1984; Arbeloa *et al.* 1986; El-Daly *et al.* 1995). Bu olayda emisyon yapan bir türden kaynaklanan ışığa, bu molekülün yakın komşuluğundaki aynı tür bir başka moleküle transfer edilebilir. Bu transfer esnasında meydana gelen gecikmeden ve enerji kayıplarından dolayı dye bileşiklerinin floresans maksimumu kırmızıya kaymakta ve uyarılmış seviyede geçirdiği zaman artmaktadır. Yapılan bir araştırmada kloroform içerisinde *N,N'*-bis(2,5-di-tert-bütilfenil)-3,4:9,10-perylenebis(dikarboksimid) (DBPI) farklı konsantrasyonlarında floresans ömür ölçümleri alınmış ve konsantrasyon artışıyla floresans ömür değerlerinin arttığı bildirilmiştir. DPBI'nin  $1,0 \times 10^{-6}$  M konsantrasyon değeri için 3,70 ns hesaplanan floresans ömür değeri  $1,0 \times 10^{-3}$  M konsantrasyon için 8,52 ns hesaplanmıştır. Kloroform içerisindeki DBPI'nin konsantrasyon artışıyla floresans ömür değerlerindeki bu artışın ışığın yeniden absorplanmasının bir sonucu olarak ortaya çıktığı belirtilmiştir (El-Daly and Hirayama 1997). Konsantre dye çözeltilerinde gözlenen ışığın yeniden absorplama, absorpsiyon ve floresans spektrumları arasında etkili bir örtüşmeyi gerektirdiği

belirtilmiş ve bu örtüşmenin büyük olması ile bu etkinin arttığı belirtilmiştir (Monte and Levy 1998). Pyronin bileşiklerinin seyreltik şartlarda absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının normalize edilerek karşılaştırılmasıyla elde edilen spektrumlar incelendiğinde örtüşmenin çok büyük oranda olmadığı görülmüştür.

Pyronin bileşikleri için belirtilen bu durum uyarma spektrumları (excitation spectra) ile de değerlendirilebilir. Çünkü düzeltilmiş uyarılma spektrumları absorpsiyon spektrumlarıyla aynı bilgiyi taşımaktadır (Lakowicz 1983). PyB bileşiği için çeşitli çözelti ortamlarında emisyon maksimumu 610 nm seçilerek alınan uyarma (excitation) spektrumları Şekil 1.19.a, b ve c’de verilmiştir.

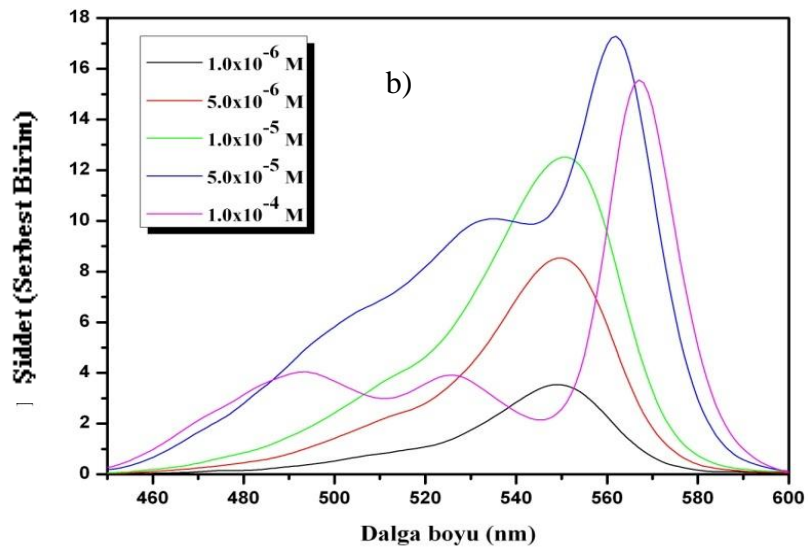
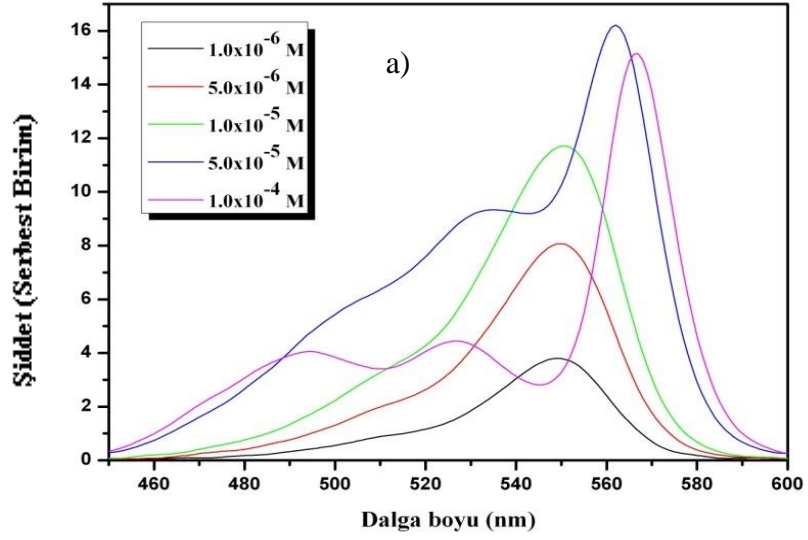


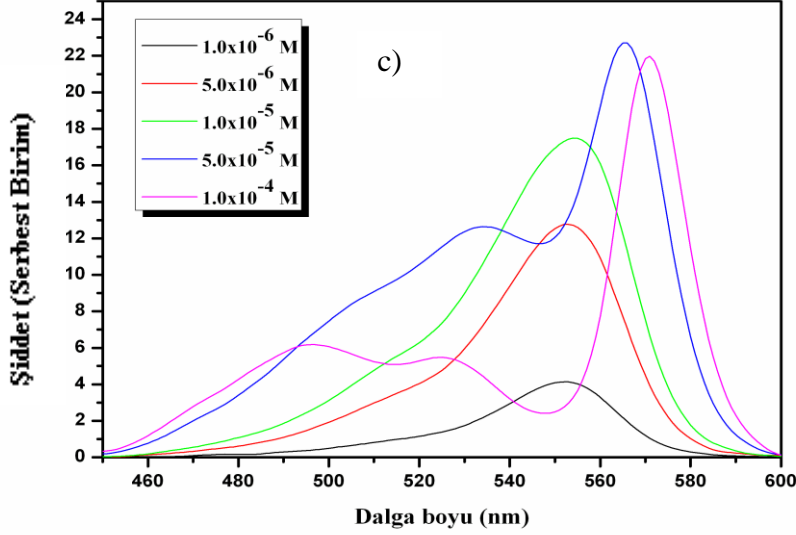


**Şekil 4.19.** Farklı konsantrasyonlarda PyB'nin saf su (a), 0,01 g'lık PVA (b) ve 10 g'lık PVA (c) çözeltilerinde alınan uyarma spektrumları

PyB için değişik çözelti ortamlarında alınan uyarma spektrumları dikkate alındığında hemen hemen bütün ortamlarda PyB'nin benzer davranış içinde olduğu görülmektedir. Saf suda alınan uyarma spektrumu dikkate alındığında  $1,0 \times 10^{-6}$  M PyB için maksimumu

555 nm'de olan tek bir uyarma bandının varlığından söz edilebilir. Bu uyarma bandının monomer moleküllerine ait olduğu aynı konsantrasyonda alınan absorpsiyon spektrumları dikkate alınarak söylenebilir. Konsantrasyon artışıyla elde edilen uyarma spektrumlarının şeklinin değiştiği görülmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda kaydedilen uyarma spektrumlarında bir yarılmının olduğu belirlenmiştir. Ayrıca konsantrasyon artışıyla monomer bandının şiddetinin çok azaldığı ve uyarma bandına göre hem kırmızı hemde mavi bölgeye kaymış yeni uyarma bantlarının oluştuğu görülmektedir. Monomer bandına göre kırmızı bölgede oluşan bandın şiddeti konsantrasyon artışıyla düşmektedir.  $1,0 \times 10^{-4}$  M PyB konsantrasyonunda elde edilen uyarma spektrumunda kırmızı bölgede oluşan oldukça dar ve keskin bandın maksimumu 583 nm'de oluşmaktadır. J-agregatların absorpsiyon bantları dikkate alındığında bu oluşan yeni uyarma bandının PyB'nin J-tipi agregat bandına ait olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. 0,01 g'lık PVA çözeltisinde PyB'nin benzer davranış sergilediğini belirtmiştik. Bu çözeltide  $1,0 \times 10^{-6}$  M PyB konsantrasyonunda alınan uyarma spektrumunun maksimumu 556 nm de oluşmuştur. En derişik konsantrasyonda ise 556 nm'de oluşan banda (monomer) göre kırmızıya kaymış keskin uyarma bandının maksimumu 583 nm olarak belirlenmiştir. 10 g/100 mL PVA çözeltisinde ise bu bantlar sırasıyla 559 nm'de ve 585 nm'de oluştuğu belirlenmiştir. PyY bileşiği için çeşitli çözelti ortamlarında emisyon maksimumu 610 nm'de alınan uyarma spektrumları Şekil 4.20.a, b ve c'de verilmiştir.





**Şekil 4.20.** Farklı konsantrasyonlarda PyY'nin saf su (a), 0,01 g'lık PVA (b) ve 10 g'lık PVA (c) çözeltilerinde alınan uyarma spektrumları

Şekil 4.20'de PyY için değişik ortamlarda alınan uyarma spektrumları dikkate alındığında hemen hemen bütün çözeltilerde PyY'nin benzer uyarma spektrumlarına sahip olduğu görülmektedir. Saf su ortamında alınan uyarma spektrumu dikkate alındığında  $1,0 \times 10^{-6}$  M PyY için maksimumu 548 nm'de olan tek bir uyarma bandının varlığından söz edilebilir. Bu uyarma bandının monomer moleküllerine ait olduğu absorpsiyon spektrumları dikkate alınarak söylenebilir. Konsantrasyon artışıyla elde edilen uyarma spektrumlarının şekli de değişmiştir. Yüksek konsantrasyonlarda kaydedilen uyarma spektrumlarında bir yarılmaya olduğu ve bu durumun özellikle  $1,0 \times 10^{-4}$  M'da olduğu görülmektedir. Ayrıca konsantrasyon artışıyla monomer bandının şiddetinin arttığı ve uyarma bandına göre hem kırmızı hemde mavi bölgede oluşan yeni uyarma bantlarının oluştuğu görülmektedir. Monomer bandına göre kırmızı bölgede oluşan bandın şiddeti konsantrasyon artışıyla artmıştır.  $1,0 \times 10^{-4}$  M PyB konsantrasyonunda elde edilen uyarma spektrumunda kırmızı bölgede oluşan oldukça dar ve keskin bandın maksimumu 567 nm olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu keskin yeni uyarma bandının PyB'de olduğu gibi PyY'nin J-tipi agregat bandına ait olduğu sonucu açıkça görülmektedir. Seyreltik PVA çözeltisinde  $1,0 \times 10^{-6}$  M PyY



konsantrasyonunda alınan uyarma spektrumunun maksimumu 549 nm'de oluşmuştur. Aynı çözelti ortamında en derişik PyY konsantrasyonunda monomere göre kırmızıya kaymış keskin uyarma bandının maksimumu 567 nm olarak belirlenmiştir. 10 g/100 mL PVA çözeltisinde ise monomer uyarma bandı 552 nm'de ve bu monomer bandına göre daha kırmızı bölgedeki keskin bandın maksimumunun 570 nm'de olduğu belirlenmiştir. Bununla ilgili olarak De ve çalışma grubu bazı ksanten türevi bileşiklerle yapmış olduğu çalışmada uyarma spektrumlarında konsantrasyona bağılı olarak mavi ve kırmızı bölgede yeni uyarma bantlarının oluştuğunu rapor etmiştir. Seyreltik şartlardaki monomere göre mavi bölgede yer alan uyarma bandının H-agregattan ve daha kırmızı bölgede yer alan oldukça keskin uyarma bandının ise J-agregattan kaynaklandığını belirtmiştir (De *et al.* 2005).

Daha önceki bölümlerde belirtildiği gibi konsantre dye çözeltilerinde ışığın yeniden absorplanması olayı optik yol azaltılarak engellenebilir. Bu amaçla uyarma spektrumları 0,5x1,0 cm<sup>2</sup>'lik küvetlerde alındı. Alınan uyarma spektrumlarından metin içerisinde verilen spektrumlara göre uyarma piklerinin maksimumları 4-5 nm'lik bir maviye kaymanın olduğu belirlendi. Fakat uyarma spektrumlarının şeklinde çok önemli bir değişikliğin olmadığı belirlendi. Sonuçta pyronin bileşiklerinin yüksek konsantrasyonlarda J-agregat yapısının oluşmasının yanı sıra ışığın yeniden absorplanması olayı gözlenmiştir.

## 5. SONUÇ

Bu tez kapsamında ksanten türevi dye bileşiklerinden olan PyB ve PyY bileşiklerinin PVA ile moleküler etkileşimi saf su ortamındaki etkileşim durumu dikkate alınarak absorpsiyon, durgun hal ve zamana bağlı floresans spektroskopik teknikleriyle incelenmiştir.

Saf suda pyronin bileşiklerinin  $1,0 \times 10^{-6}$  M- $1,0 \times 10^{-4}$  M konsantrasyon aralığında hazırlanan çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları  $1,0 \times 1,0$  cm<sup>2</sup> kuartz küvette alındı. Görünür bölgede yüksek dye absorpsiyonundan dolayı alınan spektrumlardan anlamlı sonuçlar elde edilemedi. Bu nedenle  $0,2 \times 1,0$  cm<sup>2</sup> kuartz küvetler kullanılarak absorpsiyon spektrumları alındı. Saf suda alınan absorpsiyon spektrumları incelendiğinde hem PyB hemde PyY bileşiklerinin konsantrasyonlarının artırılmasıyla seyreltik şartlarda oluşan monomer bantlarına kıyasla mavi bölgede H-agregat yapıyı gösteren absorpsiyon bantlarının oluştuğu eksiton teorisi dikkate alınarak belirlendi. Çözelti ortamına az miktarda PVA (0,01 g'lik PVA çözeltisinde) ilavesiyle hazırlanan çözeltilerden alınan absorpsiyon spektrumlarında, saf suda her iki bileşik için gözlenen H-agregat yapının çok az miktarda bozulduğu belirlendi. Ayrıca monomer bandının absorpsiyon maksimumunda 1 nm kırmızıya kaymıştır. Çözeltideki PVA miktarı artırılarak (10 g'lik PVA çözeltisinde) hazırlanan çözeltilerde yapılan çalışmadan elde edilen absorpsiyon spektrumlarından saf suda pyronin bileşikleri için gözlenen H-agregat yapının büyük oranda bozulduğu ve monomerik türlerin ortamda arttığı belirlendi. Bu durum pyronin bileşikleri ile PVA polimeri arasında oluşan elektrostatik etkileşmeler neticesinde dye bileşiklerinin bir araya gelmesinin önlenmesi sonucu agregasyonun azaldığı belirlendi.

Absorpsiyon spektrumlarında oluştuğu belirlenen H-agregat yapıların floresans özelliğinin olmamasından dolayı pyronin bileşiklerinin çeşitli çözeltilerdeki floresans şiddetinde bir azalmaya neden olduğu yapılan floresans çalışmasından belirlendi. PVA çözeltilerinde yapılan çalışmalarda ise H-agregat yapının bozulmasına paralel olarak floresans şiddetlerinde bir artmaya neden olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca floresans

spektrumlarında dye konsantrasyonuna bağlı olarak emisyon maksimumunun önemli oranda kırmızıya kaydığı belirlendi.

Pyronin bileşiklerinin floresans özellikleri önemli fotofiziksel parametrelerden olan floresans kuantum verimleriyle incelendi. Ayrı ayrı çözelti ortamlarında dye konsantrasyonunun artışıyla floresans kuantum verimleri önemli oranda azalmıştır. Fakat saf sudan 0,01 g'lık PVA çözeltisine ve 10 g'lık PVA çözeltisine doğru gidildikçe herhangi bir konsantrasyon değerinin kuantum verimleri incelendiğinde bir artışın olduğu belirlendi. Bu durumda PVA'nın ilave edilmesiyle monomerik yapının daha kararlı hale geldiği anlaşılmıştır.

Pyronin bileşiklerinin floresan özellikleri bir diğer önemli fotofiziksel parametre olan floresans ömürleri bakımından değerlendirildi. Elde edilen değerlere göre saf su ve PVA çözelti ortamlarında pyronin konsantrasyonunun artırılması floresans ömürlerde bir artışa neden olmuştur. Ayrıca sabit dye konsantrasyonunda saf suya göre PVA miktarının artırılması floresans ömür değerlerinde artışa neden olmuştur. Pyronin bileşiklerinin floresan ömür değerlerinde konsantrasyona bağlı olarak gözlenen bu durum ve floresans spektrumlarında meydana gelen kırmızıya kayma iki şekilde değerlendirilmiştir. Bunlar sistemde yüksek dye konsantrasyonlarında gözlenen J-agregat yapının oluşması ve ışığın yeniden absorplanması (reabsorption effect) etkisinin bir sonucu olduğu sonucuna varıldı. Bu durumu netleştirmek amacıyla absorpsiyon spektrumları ile hemen hemen aynı bilgiyi taşıdığı düşünülen düzeltilmiş uyarma spektrumları alındı. Bu spektrumların incelenmesi neticesinde pyronin konsantrasyonunun artırılmasıyla monomerik uyarma bandına göre kırmızıya kayan ve oldukça keskin uyarma spektrumları elde edilmiştir. Bu durum sistemde J-türü bir agregasyonu desteklediği belirlenmiştir. bu sonuçlara göre saf suda çözünebilir PVA polimeri kullanılarak pyronin bileşiklerinin moleküler davranışı ve buna bağlı olarak fotofiziksel özellikleri değiştirilebilmektedir.

**KAYNAKLAR**

- Acemioğlu, B.**, 2000. Ksanten Türevlerinden Pyronin B ve Floresin Bileşiklerinin Çeşitli Çözücü Ortamlarındaki Fotofiziksel Özellikleri. Doktora Tezi, Atatürk Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Arık, M., Onganer, Y.**, 2003. Molecular Excitons of Pyronin B and Pyronin Y in colloidal silica suspension. *Chemical Phy 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, 599-604.
- Antonov, L., Gergov, G., Petrov, V., Kubista, M., Nygren, J.**, 1999. UV-Vis spectroscopic and chemometric study on the aggregation of ionic dyes in water. *Talanta*, 49, 99-106.
- Arbeloa, I.L.**, 1981. Dimeric and Trimeric States of the Fluorescein Dianion Part 1.- Molecular Structures. *J.Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 77, 1725-1733.
- Arbeloa, I.L.**, 1981. Dimeric and Trimeric States of the Fluorescein Dianion Part 2.- Effects on Fluorescence Characteristics. *J.Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, 77, 1735-1742.
- Arbeola, I.L., Ojeda P.R.**, 1982. Dimeric States of Rhodamine B. *Chem.Phys.Lett.*, 87 (6), 556-560.
- Arun, K.T., Epe, B., Ramaiah, D.**, 2002. Aggregation Behavior of Halogenated Squaraine Dyes in Buffer, Electrolytes, Organized Media, and DNA. *J. Phys. Chem. B*, 106, 11622-11627.
- Berlepsch, H.V., Kirstein, S., Hania, R., Didraga, C., Pugzlys, A., Böttcher, C.**, 2003. Stabilization of Individual Tabular J-Aggregate by Poly(vinyl alcohol). *J. Phys. Chem. B*, 107, 14176-14184.
- Bhowmik, B.B., Ganguly, P.**, 2005. Photophysics of xanthene dyes in surfactant solution. *Spectrochimica Acta Part A*, 61, 1997-2003.
- Bujdak, J.**, 2006. Effect of the layer charge of clay minerals on optical properties of organic dyes. A review. *Applied Clay Science*, 34, 58-73.
- Chen, S.Y., Horng M.L., Quitevis, E.L.**, 1988. Picosecond pump-probe spectroscopy of dyes on surfaces: Electronic energy relaxation in aggregates of pseudoisocyanine on colloidal silica. *J. Phys. Chem.*, 92, 256-260.
- Chen, S.Y., Horng M.L., Quitevis, E.L.**, 1989. Picosecond spectroscopic studies of electronic energy relaxation in H-aggregates of 1,1'-diethyl-2,2'-dicarbocyanine on colloidal silica. *J. Phys. Chem.*, 93, 3683-3688.
- Chibisov, A.K., Prokhorenko, V.I., Görner, H.**, 1999. Effects of surfactants on the aggregation behaviour of thiocarbocyanine dyes. *Chemical Physics*, 250, 47-60.
- Çelebi, N.**, 1998. Pyronin Türevlerinin sulu ortamda kimyasal sensör olabilme özelliklerinin floresans spektroskopisi tekniğiyle belirlenmesi: Oksijen sensörü. Y.Lisans Tezi, Atatürk Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- De, S., Das, S., Girigoswami, A.**, 2005. Environmental effects on the aggregation of some xanthene dyes used in lasers. *Spectrochimica Acta Part A*, 61, 1821-1833.
- El-Daly, S.A., Hirayama, S.**, 1997. Re-absorption and excitation energy transfer of *N,N'*-bis(2,5-di-tert-butylphenyl)-3,4,9,10-perylenebis(dicarboximide) (DBPI)

- laser dye. *Journal of Photochem. and Photobiol. A: Chem.*, 110, 59-65.
- Gulbinas, V.**, Karpicz, R., Augulis, R., Rotomskis, R., 2007. Exciton relaxation in nanotubular TPPS<sub>4</sub> aggregates in water solution and in polymeric matrix. *Chemical Physics*, 332, 255-261.
- Gülen, D.**, Atasoylu, O., Özçelik, S., 2009. Investigation of structure-spectroscopy-function relationship of two-dimensional J-aggregates of tetrachlorobenzimidazolocarbocyanine preferentially oriented in poly-vinyl-alcohol thin films. *Chemical Physics*, 355, 73-80.
- Higgins, D.A.**, Reid, P.J., Barbara, P.F., 1996. Structure and Exciton Dynamics in J-Aggregates Studied by Polarization-Dependent Near-Field Scanning Optical Microscopy. *J. Phys. Chem.*, 100, 1174-1180.
- Hornig, M.L.**, 1992. Ph.D. Thesis, Texas Tech University, USA.
- Kemnitz, K.**, Yoshihara, K., 1991. Entropy-Driven Dimerization of Xanthene Dyes in Nonpolar Solution and Temperature-Dependent Fluorescence Decay of Dimers. *J. Phys. Chem.*, 95, 6095-6104.
- Kunisawa, T.**, Sato, T., Yonezawa, Y., Popova, G.V., 1997. Preferred formation of the H-aggregate of thiacarbocyanine dye having meso-amino group in chitosan films. *Thin Solid Films*, 311, 267-271.
- Kobayashi, T.**, Misawa, K., 1997. Hierarchical structure of one-dimensional J-aggregates. *Journal of Luminescence*, 72-74, 38-40.
- Lakowicz, J.R.**, 1983. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Plenum.
- Maiti, N.C.**, Mazumdar, S., Periasamy, N., 1998. J-and H-Aggregates of Porphyrin-Surfactant Complexes: Time-Resolved Fluorescence and Other Spectroscopic Studies. *J. Phys. Chem. B*, 102, 1528-1538.
- Mandal, A.K.**, Pal, M.K., 2000. Strong fluorescence emissions by H-aggregates of the dye thiocyanine in the presence of the surfactant aerosol-OT. *Chemical Physics*, 253, 115-124.
- McRae, E.G.**, Kasha, M., 1963. *Phys. Process. Radiation Biol., Proc. Intern. Symp.*, Mich. State Univ., 23-42, USA.
- Meral, K.**, 2004. Pyronin B ve Pyronin Y'nin Polisitiren Sülfonatlı Ortamda Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Y. Lisans Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Minoshima, K.**, Taiji, M., Misuma, K., Kobayashi, T., 1994. Femtosecond nonlinear optical dynamics of excitons in J aggregate. *Chem. Phys. Lett.*, 218, 67.
- Miura, A.**, Yanagawa, Y., Tamai, N., 2000. Mesoscopic structures and Dynamics of merocyanine J-aggregate studied by time-resolved fluorescence SNOM. *J. Microscopy*, 202, 425-432.
- McQuarrie, A.**, Donald, A. 1983 *Quantum Chemistry*. Will Valley, California, 1983.
- Muto, J.**, 1976. Dimeric Properties of Rhodamine B in Glycerol, Ethylene Glycol and Acetic Acid. *The Journal of Physical Chemistry*, 80, 12.
- Obermueller, G.**, Bojarski, C., 1977. Electronic Absorption Spectra and Dimeric Properties of Rhodamines in Solutions. *Acta Physica Polonica*, A52(3), 431-445.
- Peyratout, C.**, Donath, E., Daehne, L., 2001. Electrostatic interactions of cationic dyes with negatively charged polyelectrolytes in aqueous solution. *J. Photochem and Photobiol. A: Chem.*, 142, 51-57.
- Priimagi, A.**, Cattaneo, S., Ras, R.H.A., Valkama, S., Ikkala, O., Kauranen, M., 2005.

- Polymer-Dye Complexes: A Facile Method for High Doping Level and Aggregation Control of Dye Molecules. *Chem. Mater.*, 17, 5798-5802.
- Quitevis, E.L.**, Horng, M.L., 2000. Visible absorption spectroscopy and structure of cyanine dimers in aqueous solution. *J. Chem. Education*, 77(5), 637-637.
- Ray, K.**, Nakahara, H., 2005. Proton transfer involving a photoacid in Langmuir-Blodgett films of actadecylamine by time-resolved fluorescence spectroscopy. *J. Photochem. Photobiol.*, 173, 75-80.
- Reija, B.**, Al-Soufi, W., Novo, M., Vazquez Tato, J., 2005. Specific Interactions in the Inclusion Complexes of Pyronines Y and B with  $\beta$ -Cyclodextrin. *J. Phys. Chem. B*, 109, 1364-1370
- Rohatgi-Mukherjee, K.K.**, 1978. *Fundamentals of Photochemistry*, John Wiley & Sons, New York.
- Saxena, S.K.**, 2004. polyvinyl alcohol (PVA). Chemical and Technical assessment (CTA) 61st JECFA. FAO, [ftp://ftp.fao.org/es/esn/jecfa/cta/CTA\\_61\\_PVA.pdf](ftp://ftp.fao.org/es/esn/jecfa/cta/CTA_61_PVA.pdf) (10.12.2009).
- Sharma, S.**, Mohan, D., Singh, N., 2010. Spectroscopic and lasing of Xanthene dyes encapsulated in silica and polymeric matrices. *Optics*, 121, 11-18.
- Sturmer, D.W.**, Heseltire, D.W., in: James, T.H.(Ed), 1977. *The Theory of the Photogr. Process*, 4th. Edn., Machillan, New York.
- Skoog, D.A.**, Holler, F.J., Nieman, T.A., 1998. *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing, Fort Worth.
- Song, Y.**, Chen, Y., Liu, Y., 2005. Switchable fluorescence behaviors of pyronine Y at different pH values upon complexation with biquinoline-bridged bis( $\beta$ -cyclodextrin). *J. Photochem and Photobiol. A: Chem.*, 173, 328-333.
- Turro, N.J.**, 1978. *Modern Molecular Photochemistry*. The Benjamin/Cummings Publishing Company, New York.
- Valdes-Aguilera, O.**, Neckers, D.C., 1988. Rose Bengal Ethyl Ester Aggregation in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.*, 92, 4286-4289.
- Valeur, B.**, 2001. *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Yang, Q.**, Tang, K., Wang, C., Qian, Y., Zhang, S., 2002. PVA-Assisted Synthesis and Characterization of CdSe and CdTe Nanowires. *J. Phys. Chem. B*, 106, 9227-9230.
- Zhang, Y.**, Xiang, J., Tang, Y., Xu, G., Yan, W., 2008. Aggregation behaviour of two thiacyanocyanine dyes in aqueous solution. *Dyes and Pigments*, 76, 88-93.
- Zollinger, H.**, 2003. *Color Chemistry*. Verlag Helvetica Chimica Acta, Postfach, 18, CH-8042 Zürich, Switzerland.

## ÖZGEÇMİŞ

1977 yılında Malatya'da doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Mersin/İçel'de tamamladı. 1995 yılında girdiği Malatya İnönü Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü'nden 1999 yılı Haziran ayında mezun oldu. 1999-2007 yılları arasında özel eğitim kurumlarında çalışmalarda bulundu. 2008 yılında Erzurum Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü / Fizikokimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans eğitimine başladı. Evli ve iki çocuk babasıdır.