

PYRONİN BİLEŞİKLERİNİN FİLM YAPILARININ
OLUŞTURULMASI VE FOTOFİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kadem MERAL
Doktora tezi
Kimya Anabilim dalı
Prof. Dr. Yavuz ONGANER
2009
Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

PYRONİN BİLEŞİKLERİNİN FİLM YAPILARININ
OLUŞTURULMASI VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

Kadem MERAL

KİMYA ANABİLİM DALI

ERZURUM

2009

Her hakkı saklıdır

Prof. Dr. Yavuz ONGANER ve **Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL** danışmanlığında **Kadem MERAL** tarafından hazırlanan bu çalışma **09.07.2009** tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Yavuz ONGANER

İmza : 

Üye : Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU

İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. A.Emin ÖZTÜRK

İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ahmet TABAK

İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Duygu EKİNCİ

İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

İmza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa ARIK

İmza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)

ÖZET

Doktora Tezi

PYRONİN BİLEŞİKLERİNİN FİLM YAPILARININ OLUŞTURULMASI VE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Kadem MERAL

Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yavuz ONGANER
Ortak Danışman: Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL

Pyronin B (PyB) ve Pyronin Y (PyY) bileşiklerinin film yapıları, farklı pyronin/polimer oranlarında çeşitli film teknikleriyle hazırlandı. Bu filmlerin fotofiziksel özellikleri absorpsiyon, durağan hal floresans ve zamana bağlı floresans spektroskopisi teknikleriyle belirlendi. Hazırlanan döndürerek kaplama (SC) filmlerinin yüzey morfolojisi AFM (Atomik Kuvvet Mikroskobu) ile belirlendi. Pyronin/polimer filmlerinde, seyreltik pyronin konsantrasyonlarında monomerik filmler elde edilirken, yüksek konsantrasyonlarda hazırlanan filmlerde H-agregat yapının oluştuğu belirlendi. Bu filmlerde, monomerik pyronin molekülleri için hesaplanan floresans ömür değerlerinin, H-agregat yapının artmasıyla azaldığı anlaşılmıştır. Yapılan AFM çalışmasında PyB H-agregat yapısının genel olarak uzun fiberler şeklinde olduğu, buna karşın PyY'nin H-agregat yapısının ise küresel olarak büyüdüğü belirlendi. Ayrıca, suda çözünebilir PyB ve PyY bileşiklerinin stearik asitle (SA) birlikte Langmuir-Blodgett (LB) filmleri hazırlandı. Yapılan yüzey basıncı-alan (π -A) izoterm çalışmalarından saf pyronin bileşiklerinin hava-su ara yüzeyinde tek tabaka oluşturamadığı, ancak pyronin bileşikleri SA ile karıştırıldığında hava-su ara yüzeyinde sağlam ve kolaylıkla bir katı yüzeye transfer edilebilen LB filmlerinin oluştuğu belirlendi. π -A izotermelerinden karışımda pyronin konsantrasyonunun artışıyla elde edilen limit alanın azaldığı belirlendi. Pyronin bileşiklerinin LB filmlerde, kloroform ve SA içeren kloroform ortamında fotofiziksel özellikleri absorpsiyon, floresans spektroskopisi teknikleriyle incelendi. PyB ve PyY'nin tek tabaka LB filmlerinin yüzey morfolojisi AFM ile belirlendi. Bu LB film çalışmasının yanı sıra, pyronin bileşiklerinin saf su alt fazından SA LB film yüzeyine adsorpsiyonu ile LB film yapıları hazırlandı. Elde edilen spektroskopik verilerden, pyronin bileşiklerinin adsorpsiyon zamanına bağlı olarak SA film yüzeyinde ve SA molekülleri arasına yerleştiği belirlendi. Bunun yanı sıra, SA'nin Y-tipi LB filmi ile modifiye edilen hidrofobik ve hidrofilik cam yüzeyine pyronin bileşiklerinin sulu çözeltilerinden, zamana bağlı adsorpsiyonu ile film yapıları oluşturuldu. Pyronin bileşiklerinin yüzeye adsorpsiyonu, absorpsiyon spektroskopisi tekniğiyle incelendi.

2009, 253

Anahtar Kelimeler: Ksanten bileşikleri, eksiton teorisi, H agregat, J agregat, Polielektrolit, İnce film, Langmuir-Blodgett film.

ABSTRACT

Ph. D Thesis

A PREPARATION OF FILM STRUCTURES OF PYRONIN COMPOUNDS AND INVESTIGATION OF THEIR PHOTOPHYSICAL PROPERTIES

Kadem MERAL

Atatürk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences, Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Yavuz ONGANER

Co-Supervisor: Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL

Film structures of Pyronin B (PyB) and Pyronin Y (PyY) with different polymers at the different ratios were prepared by various film techniques. The photophysical properties of these films were analyzed by using absorption, steady-state fluorescence and time-resolved fluorescence spectroscopy techniques. Morphologies of Spin-Coating (SC) films of pyronin/polymer were determined by means of AFM (Atomic Force Microscopy). In these films, it was determined that the film obtained at higher concentrations of pyronin contained H-aggregate structure of pyronin while the film obtained at the dilute concentrations of pyronin was monomeric character. The results of fluorescence decay analysis of these films demonstrated that increasing H-aggregate structure of pyronin in the films decreased fluorescence lifetime of monomeric species. According to AFM images, H-aggregate structure of PyB was formed as fiber-like, but H-aggregates of PyY were in spherical shape. Moreover, mono and multilayer of water-soluble PyB and PyY mixed with stearic acid (SA) have been incorporated in Langmuir-Blodgett (LB) films. The pressure-area (π -A) isotherms pointed out that pure PyB and PyY are incapable of forming stable films at the air-water interface and collapse readily at low surface pressures. However, mixture of PyB or PyY with SA easily formed stable films at the air-water interface and they were easily transferred onto solid substrates. The average area per molecule of mixed films of PyB and PyY at the air-water interface was observed to decrease with increasing the concentration of PyB and PyY. The spectroscopic characteristics of PyB and PyY in chloroform, SA containing chloroform and LB films have also been investigated by using absorption and fluorescence spectroscopy techniques. The morphology of the LB film surfaces has been characterized by using AFM. In addition, LB film structures of pyronin compounds were prepared by the adsorption of pyronins from subphase to monolayer film of SA at air-water interface. From spectroscopic findings, it was understood that pyronin molecules were located within SA molecules at the LB films and adsorbed to the surface of the film. Also, the time-dependent adsorption of pyronin compounds onto both hydrophilic and hydrophobic glass substrates modified by Y-type LB film of SA was investigated by absorption spectroscopy technique.

2009, 253

Keywords: Xanthene compounds, exciton theory, H-aggregates, J-aggregates, Polyelectrolyte, Thin Film, Langmuir-Blodget film.

TEŞEKKÜR

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

Çalışmalarımın her aşamasında desteğini esirgemeyen, bilgi ve birikimlerinden faydalandığım çok değerli hocam Sayın Prof.Dr. Yavuz ONGANER'e derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım esnasında desteğini esirgemeyen, bilgi ve birikimlerinden faydalandığım çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. H. Yıldırım ERBİL'e teşekkür ederim

Çalışmalarım esnasında yardımlarını esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım çok değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ARIK'a teşekkür ederim.

AFM görüntülerinin alınmasında yardımlarını esirgemeyen Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR ve Sayın Arş. Gör. İbrahim ERDOĞAN'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında her türlü imkanı sağlayan Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanı Sayın Prof.Dr. Ö. İrfan KÜFREYOĞLU'na ve Kimya Bölümü Başkanı Sayın Prof.Dr. Hasan SEÇEN'e teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince ilgili yardımlarından dolayı, Sayın Burcu M. AYDIN'a, Sayın Arş. Gör. Mahmut TOPRAK'a, Sayın Arş. Gör. Ebru BOZKURT'a, Sayın Uzman Murat ACAR'a, Sayın Arş. Gör. Tuğba ŞENGÜL'e, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Kimya Mühendisliği Bölümündeki bütün arkadaşlara, tüm Kimya Bölümü elemanlarına, Sayın Tülay DEMİR'e ve kimyasal depo sorumlusu Sayın Fatih AKIN'a teşekkür ederim.

Bu tez çalışmam süresince maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen çok kıymetli aileme ve eşime teşekkür ederim.

Kadem MERAL

Temmuz 2009

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xiv
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Moleküler Agregatlar.....	12
1.1.1. Paralel (Sandwich) yapı: H-agregat.....	12
1.1.2. Baş-kuyruk (Head to tail) yapı: J-agregat.....	14
1.2. Eksiton (Exciton) Teorisi.....	16
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	35
3. MATERYAL ve METOD.....	48
3.1. Kullanılan Alet ve Cihazlar.....	48
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	49
3.3. Numunelerin Hazırlanması.....	49
3.3.1. Çözelti Hazırlama.....	49
3.3.1.a. Pyronin Bileşiklerinin Stok Çözeltilerinin Hazırlanması.....	49
3.3.1.b. Polimer ve Stearik Asit (SA) Çözeltilerini Hazırlama.....	49
3.3.2. Film Hazırlama Yöntemleri.....	50
3.3.2.a. Döndürerek Kaplama (Spin-Coating) Tekniğiyle Film Hazırlama.....	50
3.3.2.b. Daldırarak Kaplama (Dip-Coating veya Dipping) Tekniğiyle Film Hazırlama.....	51
3.3.2.c. Çözücü Buharlaştırma (Cast-Coating) Tekniğiyle Film Hazırlama.....	51
3.3.2.d. Langmuir-Blodgett (LB) Film Tekniğiyle Film Hazırlama.....	51
3.4. Spektroskopik Teknikler ve Film Hazırlama Teknikleri.....	53
3.4.1. Spektroskopik Teknikler.....	53
3.4.1.a. UV.-VIS. Absorpsiyon Spektroskopisi.....	53
3.4.1.b. Floresans Spektroskopi Tekniği.....	55
3.4.1.c. Floresans Ömürlerin (Lifetime) Belirlenmesi.....	58
3.4.1.d. Yüzey Analizi.....	63
3.4.2. Film Hazırlama Teknikleri.....	66
3.4.2.a. Langmuir-Blodgett Film Tekniği.....	66
3.4.2.b. Daldırarak Kaplama (Dip-Coating) Film Tekniği.....	82
3.4.2.c. Döndürerek Kaplama (Spin-Coating) Film Tekniği.....	83
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	86
4.1. Pyronin/PSS Filmleri.....	87
4.1.1 Pyronin/PSS SC Filmlerinin AFM Görüntüleri.....	116
4.2. Pyronin/PVA Filmleri.....	120
4.2.1 Pyronin/PVA SC Filmlerinin AFM Görüntüleri.....	144
4.3. Pyronin/PVS Filmleri.....	146
4.3.1 Pyronin/PVS SC Filmlerinin AFM Görüntüleri.....	171
4.4. PyB ve PyY'nin Langmuir-Blodgett (LB) Filmleri.....	174

4.4.1. Yüzey Basıncı-Alan (π -A) İzotermleri ve LB Filmin Kaplanması.....	176
4.4.2. Langmuir-Blodget (LB) Filmlerinin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları.....	183
4.4.3 PyB ve PyY'nin Langmuir-Blodget (LB) Filmlerinin AFM Görüntüleri.....	200
4.4.4. PyB/SA ve PyY/SA Karışımlarının SC Filmleri.....	201
4.4.5 PyB ve PyY Bileşiklerinin Alt Fazdan Stearik Asit (SA) Tek Tabaka LB Filmine Adsorpsiyonu.....	208
4.4.6 PyB ve PyY Bileşiklerinin Çözelti Ortamından Y-tipi Stearik Asit LB Filmi İle Modifiye Edilen Hidrofilik ve Hidrofobik Cam Yüzeyine Zamana Bağlı Adsorpsiyonu.....	230
5. SONUÇ	242
KAYNAKLAR	247
ÖZGEÇMİŞ	254

SİMGELER DİZİNİ

A	Genlik
CC	Çözücü buharlaştırarak kaplama
DC	Daldırarak kaplama
f	Osilatör Gücü
f_M	Monomerin Osilatör Gücü
f_A	Dimerin Osilatör Gücü
h	Planck Sabiti
$I(t)$	Zamanın bir fonksiyonu olarak floresans şiddeti
M	Geçiş Dipol Momenti
N	Agregattaki monomer sayısı
SC	Döndürerek kaplama
S_0	Singlet temel hal
S_1	Birinci singlet uyarılmış hal
S_2	İkinci singlet uyarılmış hal
T_1	Birinci triplet uyarılmış hal
U	Eksiton Bant Genişliği
V	Moleküllerarası Etkileşim Operatörü
α	Agregattaki İki Monomer Molekülünün Geçiş Dipol Momenti Arasındaki Açısı
ϵ	Molar Absorpsiyon Katsayısı
Φ, Ψ	Dimerin elektronik dalga fonksiyonu
ϕ	Monomerin dalga fonksiyonu
$\bar{\nu}$	Dalgasayısı
ν	Frekans
τ	Floresans ömrü
λ	Dalga boyu
AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
PyB	Pyronin B
PyY	Pyronin Y
SA	Stearik asit
LB	Langmuir-Blodgett

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Elektromanyetik radyasyonun dalga hareketi.....	2
Şekil 1.2. Elektronik yapıların temsili gösterimi.....	3
Şekil 1.3. Jablonski diyagramı.....	4
Şekil 1.4. Pyronin B ve Pyronin Y'nin kimyasal yapısı.....	8
Şekil 1.5. Absorpsiyon band şiddetinin ve dalgaboyu kaymalarının temsili gösterimi.....	9
Şekil 1.6 Monomer ve H-agregat yapının temsili gösterimi.....	13
Şekil 1.7 Monomer ve H-agregatın temsili absorpsiyon spektrumu.....	13
Şekil 1.8. J-agregat yapının temsili gösterimi.....	14
Şekil 1.9. Monomer ve J-agregatın temsili absorpsiyon spektrumu.....	15
Şekil 1.10. (a) Wannier-Mott eksitonları olarak adlandırılan serbest eksitonların temsili gösterimi (b) Frenkel eksitonları olarak adlandırılan sıkı bağlı eksitonların temsili gösterimi.....	17
Şekil 1.11. Eksitonların sınıflandırılması.....	19
Şekil 1.12. Paralel dimerdeki muhtemel yönelmeler.....	22
Şekil 1.13. Moleküler dimerdeki eksiton yarılımının şematik enerji seviyeleri.....	25
Şekil 1.14. Moleküler agregatların enerji diyagramları.....	29
Şekil 1.15. (a) Polisitren sülfonat'ın (b) Polivinil sülfat'ın (c) Polivinil alkol'ün kimyasal yapısı.....	32
Şekil 1.16. Amfifilik bir molekülün su yüzeyinde düzenlenmesi.....	33
Şekil 1.17. Stearik asit'in kimyasal yapısı.....	34
Şekil 3.1. Kullanılan LB sistemi (NIMA firmasına ait model 612D).....	52
Şekil 3.2. Bir spektrofotometrenin şematik gösterimi.....	54
Şekil 3.3. Genel bir spektrofluorometrenin şematik gösterimi.....	56
Şekil 3.4. İdeal bir spektrofluorometrenin özellikleri.....	58
Şekil 3.5. Floresans yaşam ömürlerini hesaplama yöntemleri.....	60
Şekil 3.6. Puls tekniğinin şematik gösterimi.....	61
Şekil 3.7. Dedektörün veri kaydetmesinin şematik gösterimi.....	62
Şekil 3.8. AFM (Atomik kuvvet mikroskop) sisteminin şematik görünüşü.....	65
Şekil 3.9. Langmuir film dengesinin şematik gösterimi.....	67
Şekil 3.10. İyonlaşan asit grupları ve Cd^{+2} arasındaki reaksiyon.....	69
Şekil 3.11. Amfifilik bir molekülün su yüzeyindeki yönelimi.....	70
Şekil 3.12. Wilhelmy levhası.....	71
Şekil 3.13. Palmitik asit'e ait yüzey basıncı-yüzey alanı (π -A) izotermi.....	73
Şekil 3.14. Amfifilik bir molekül (a), hidrofilik (b) ve hidrofobik (c) substratların temsili gösterimi.....	75
Şekil 3.15. Amfifilik moleküllerin kullanılan substratlara bağlı olarak oluşturduğu menisküsler.....	76
Şekil 3.16. X-tipi LB filmin şematik gösterimi.....	78
Şekil 3.17. Hidrofilik substrat yüzeyine Y-tipi LB film kaplamanın şematik gösterimi.....	79
Şekil 3.18. Hidrofobik substrat yüzeyine Y-tipi LB film kaplamanın şematik gösterimi.....	80

Şekil 3.19. Z-tipi LB filmin şematik gösterimi.....	81
Şekil 3.20. Langmuir-Schaefer film transferinin şematik gösterimi.....	82
Şekil 3.21. Daldırarak kaplamanın şematik gösterimi.....	82
Şekil 3.22. Basit bir döndürerek kaplam sistemi.....	83
Şekil 3.23. Döndürerek kaplama tekniğinde çeşitli parametrelerin film kalitesi üzerine etkileri.....	84
Şekil 3.24. Döndürerek kaplama film tekniğindeki bazı istenmeyen durumlar.....	85
Şekil 4.1.1. PyB ($2,5 \times 10^{-5}$ M)'nin değişik PSS konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmlerinin absorpsiyon spektrumları.....	88
Şekil 4.1.2. PyB ($2,5 \times 10^{-5}$ M)'nin farklı PSS konsantrasyonlarında hazırlanan SC ince filmlerinin floresans spektrumları.....	90
Şekil 4.1.3. PyY ($2,5 \times 10^{-5}$ M)'nin farklı PSS konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmlerinin absorpsiyon spektrumu.....	91
Şekil 4.1.4. PyY ($2,5 \times 10^{-5}$ M)'nin değişik PSS konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmlerinin floresans spektrumları.....	92
Şekil 4.1.5. Değişik konsantrasyonlarda PyB'nin $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte SC filmlerinin absorpsiyon spektrumları.....	94
Şekil 4.1.6. PyB/PSS karışımının SC filmlerinde monomer ve H-agregat bantlarının absorpsiyon değerlerinin P/D oranına göre değişimi.....	95
Şekil 4.1.7. Değişik konsantrasyonlarda PyB'nin $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte SC filmlerinin floresans spektrumları.....	96
Şekil 4.1.8. PyB'nin monomer-agregat spektrumlarının ayrılması.....	98
Şekil 4.1.9. PyB'nin PSS ile birlikte monomerik (a) ve H-agregat (b) ihtiva eden sistemlerinin floresans durulma spektrumları.....	99
Şekil 4.1.10. Değişik konsantrasyonlarda PyY'nin $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte SC filmlerinin absorpsiyon spektrumları.....	101
Şekil 4.1.11. PyY/PSS karışımının SC filmlerinde monomer ve H-agregat bantlarının absorpsiyon değerlerinin P/D oranına göre değişimi.....	102
Şekil 4.1.12. Değişik konsantrasyonlarda PyY'nin $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte hazırlanan SC filmlerinin floresans spektrumları.....	103
Şekil 4.1.13. PyY'nin monomer-agregat spektrumlarının ayrılması.....	104
Şekil 4.1.14. PyY'nin PSS ile birlikte monomer (a) ve H-agregat (b) yapıları ihtiva eden filmlerinin floresans durulma spektrumları.....	105
Şekil 4.1.15. Değişik konsantrasyonlarda PyB'nin $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte DC filmlerinin absorpsiyon spektrumları.....	107
Şekil 4.1.16. Değişik konsantrasyonlarda PyB'nin $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte DC filmlerinin floresans spektrumları.....	108
Şekil 4.1.17. Değişik konsantrasyonlarda PyB'nin $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte CC filmlerinin absorpsiyon spektrumları.....	109
Şekil 4.1.18. Değişik konsantrasyonlarda PyB'nin $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte CC filmlerinin floresans spektrumları.....	110
Şekil 4.1.19. $1,0 \times 10^{-3}$ M PyB'nin $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte SC, DC ve CC filmlerinin normalize absorpsiyon spektrumları.....	111
Şekil 4.1.20. Değişik konsantrasyonlarda PyY'nin $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte DC filmlerinin absorpsiyon spektrumları.....	112
Şekil 4.1.21. Değişik konsantrasyonlarda PyY'nin $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte DC filmlerinin floresans spektrumları.....	113

Şekil 4.1.22. Değişik konsantrasyonlarda PyY'nin $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte CC filmlerinin absorpsiyon spektrumları.....	114
Şekil 4.1.23. Farklı PyY'nin $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte CC filmlerinin floresans spektrumları.....	115
Şekil 4.1.24. 1,0 mM PyY'nin $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte SC, DC ve CC filmlerinin normalize absorpsiyon spektrumları.....	116
Şekil 4.1.1.1 Saf PSS ($5,0 \times 10^{-6}$ M) kaplı cam yüzeyinin AFM görüntüsü.....	117
Şekil 4.1.1.2 Pyronin/PSS filmlerinin yüzey görüntüleri; (a) PyB'nin monomer filmi, (b) PyB'nin H-agregat filmi (c) PyY'nin monomer filmi (d) PyY'nin H-agregat filmi.....	118
Şekil 4.2.1. $2,5 \times 10^{-5}$ M PyB'nin değişik PVA konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmlerinin absorpsiyon spektrumu.....	121
Şekil 4.2.2. $2,5 \times 10^{-5}$ M PyB'nin değişik PVA konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmlerinin floresans spektrumları.....	122
Şekil 4.2.3. $2,5 \times 10^{-5}$ M PyY'nin farklı PVA konsantrasyonlarında hazırlanan SC ince filmlerinin absorpsiyon spektrumu.....	123
Şekil 4.2.4. $2,5 \times 10^{-5}$ M PyY'nin farklı PVA konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmlerinin floresans spektrumu.....	124
Şekil 4.2.5. Değişik konsantrasyonlarda PyB'nin 5,0 mg/ml PVA ile birlikte SC filmlerinin absorpsiyon spektrumları.....	126
Şekil 4.2.6. PyB/PVA SC filmlerinde monomer ve H-agregat dengesinin PyB konsantrasyonuna göre değişimi.....	127
Şekil 4.2.7. Değişik konsantrasyonlarda PyB'nin 5,0 mg/ml PVA ile birlikte SC filmlerinin floresans spektrumları.....	128
Şekil 4.2.8. PyB'nin monomer-agregat spektrumlarının ayrılması.....	129
Şekil 4.2.9. PyB'nin PVA ile birlikte monomer (a) ve H-agregat (b) ihtiva eden sistemlerinin floresans durulma spektrumları.....	130
Şekil 4.2.10. Değişik konsantrasyonlarda PyY'nin 5,0 mg/ml PVA ile birlikte SC filmlerinin absorpsiyon spektrumları.....	131
Şekil 4.2.11. PyY/PVA SC filmlerinde monomer ve H-agregat dengesinin PyY konsantrasyonuna göre değişimi.....	133
Şekil 4.2.12. Değişik konsantrasyonlarda PyY'nin 5,0 mg/ml PVA ile birlikte SC filmlerinin floresans spektrumları.....	134
Şekil 4.2.13. PyY'nin monomer-agregat spektrumlarının ayrılması.....	135
Şekil 4.2.14. PyY'nin PVA ile birlikte monomer (a) ve H-agregat (b) ihtiva eden sistemlerinin floresans durulma spektrumları.....	136
Şekil 4.2.15. Farklı konsantrasyonlarda PyB'nin 5,0 mg/ml PVA ile birlikte CC filmlerinin absorpsiyon spektrumları.....	137
Şekil 4.2.16. Değişik konsantrasyonlarda PyB'nin 5,0 mg/ml PVA ile birlikte CC filmlerinin floresans spektrumları.....	138
Şekil 4.2.17. PyB/PVA SC ve CC filmlerinin absorpsiyon spektrumları.....	139
Şekil 4.2.18. Farklı konsantrasyondaki PyY'nin 5,0 mg/ml PVA ile birlikte CC filmlerinin absorpsiyon spektrumları.....	140
Şekil 4.2.19. PyY/PVA karışımının SC ve CC filmlerinin absorpsiyon spektrumları.....	141
Şekil 4.2.20. Değişik konsantrasyondaki PyY'nin 5,0 mg/ml PVA ile birlikte CC filmlerinin floresans spektrumları.....	142

Şekil 4.2.21. 1,0 mM PyY'nin spektrumlarına ayrılması.....	143
Şekil 4.2.1.1. PVA kaplı cam yüzeyinin AFM görüntüsü.....	144
Şekil 4.2.1.2 Pyronin/PVA kaplı cam yüzeyinin AFM görüntüsü (a) PyB monomer, (b) PyB H-agregat (c) PyY monomer (d) PyY H-agregat.....	145
Şekil 4.3.1. PyB ($2,5 \times 10^{-5}$ M)'nin değişik PVS konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmlerinin absorpsiyon spektrumları.....	147
Şekil 4.3.2. PyB ($2,5 \times 10^{-5}$ M)'nin değişik PVS konsantrasyonlarında Hazırlanan SC filmlerinin floresans spektrumları.....	148
Şekil 4.3.3. PyY ($2,5 \times 10^{-5}$ M)'nin değişik PVS konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmlerinin absorpsiyon spektrumu.....	149
Şekil 4.3.4. PyY ($2,5 \times 10^{-5}$ M)'nin değişik PVS konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmlerinin floresans spektrumları.....	150
Şekil 4.3.5. Değişik konsantrasyonlarda PyB'nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan SC filmlerinin absorpsiyon spektrumları.....	151
Şekil 4.3.6. PyB konsantrasyonuna bağlı monomer-agregat dengesi.....	152
Şekil 4.3.7. Değişik konsantrasyonlarda PyB'nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan SC filmlerinin floresans spektrumları.....	153
Şekil 4.3.8. PyB'nin monomer-agregat spektrumlarının ayrılması.....	154
Şekil 4.3.9. PyB/PVS monomer (a) ve H-agregat (b) yapının olduğu filmlerin floresans durulma spektrumları.....	155
Şekil 4.3.10. Değişik konsantrasyonlarda PyY'nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan SC filmlerinin absorpsiyon spektrumları.....	156
Şekil 4.3.11. PyY konsantrasyonuna bağlı monomer-agregat dengesi.....	157
Şekil 4.3.12. PyY'nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan SC filmlerinin floresans spektrumları.....	158
Şekil 4.3.13. PyY/PVS sisteminin monomer-agregat ayrımı.....	159
Şekil 4.3.14. PyY/PVS monomer ve H-agregat yapının olduğu filmlerin zamana bağlı floresans durulma spektrumları.....	160
Şekil 4.3.15. PyY'nin monomer, H1-agregat ve H2-agregat spektrumlarının Ayrılması.....	161
Şekil 4.3.16. PyB'nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan DC filmlerinin absorpsiyon spektrumları.....	162
Şekil 4.3.17. PyB'nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan DC filmlerinin floresans spektrumları.....	163
Şekil 4.3.18. PyB'nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan CC filmlerinin absorpsiyon spektrumları.....	164
Şekil 4.3.19. PyB'nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan CC filmlerinin floresans spektrumları.....	165
Şekil 4.3.20. PyB'nin (0,5 mM) PVS ile hazırlanan SC, DC ve CC filmlerinin normalize absorpsiyon spektrumları.....	166
Şekil 4.3.21. PyY'nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan DC filmlerinin absorpsiyon spektrumları.....	167
Şekil 4.3.22. PyY'nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan DC filmlerinin floresans spektrumları.....	168
Şekil 4.3.23. PyY'nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan CC filmlerinin absorbans spektrumları.....	169

Şekil 4.3.24. PyY'nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan CC filmlerinin floresans spektrumları.....	170
Şekil 4.3.25. (0,1 mM) PyY'nin PVS ile birlikte hazırlanan SC, DC ve CC filmlerinin absorpsiyon spektrumları.....	171
Şekil 4.3.1.1. PVS (7,5 mg/ml) kaplı cam'ın yüzey görüntüsü.....	172
Şekil 4.3.1.2. Pyronin bileşiklerinin PVS ile birlikte hazırlanan filmlerinin yüzey görüntüsü (a) PyB (b) PyY.....	173
Şekil 4.4.1. Farklı konsantrasyonlardaki pyronin bileşiklerinin SA ile karışık filmlerine ait yüzey basıncı-alan izotermi (a) PyB (<i>a</i> -saf SA, <i>b</i> - $1,0 \times 10^{-5}$ M+SA, <i>c</i> - $5,0 \times 10^{-5}$ M+SA, <i>d</i> - $7,0 \times 10^{-5}$ M+SA, <i>e</i> - $1,0 \times 10^{-4}$ M+SA, <i>f</i> - $3,0 \times 10^{-4}$ M+SA) and (b) PyY (<i>a</i> -saf SA, <i>b</i> - $1,0 \times 10^{-5}$ M+SA, <i>c</i> - $3,0 \times 10^{-5}$ M+SA, <i>d</i> - $5,0 \times 10^{-5}$ M+SA, <i>e</i> - $7,0 \times 10^{-5}$ M+SA, <i>f</i> - $1,0 \times 10^{-4}$ M+SA).....	179
Şekil 4.4.2. Pyronin/SA karışık film tabakaları için pyronin bileşiklerinin konsantrasyonuna karşı belirli yüzey basınçlarında elde edilen yüzey alanı grafikleri (a) PyB (b) PyY.....	181
Şekil 4.4.3. PyB'nin SA içeren kloroform ortamında absorpsiyon spektrumları.....	183
Şekil 4.4.4. PyB'nin $3,0 \times 10^{-4}$ M konsantrasyonunda SA ile birlikte oluşturulan LB filmlerine ait absorpsiyon spektrumları.....	184
Şekil 4.4.5. PyY'nin SA içeren kloroform ortamında absorpsiyon Spektrumları.....	186
Şekil 4.4.6. PyY'nin $1,0 \times 10^{-4}$ M konsantrasyon değerinde SA ile birlikte oluşturulan LB filmlerine ait absorpsiyon spektrumları.....	187
Şekil 4.4.7. Pyronin/LB filmlerinin tabaka sayısına karşı absorbanslarına ait grafikler (a) PyB (559 nm) (b) PyY (546 nm).....	189
Şekil 4.4.8. PyB'nin LB filmde ve SA içeren kloroform ortamında farklı PyB konsantrasyonlarındaki floresans spektrumları.....	190
Şekil 4.4.9. PyY'nin LB filmde ve SA içeren kloroform ortamında farklı PyY konsantrasyonlarındaki floresans spektrumları.....	191
Şekil 4.4.10. PyB'nin SA içeren kloroform ortamında eksetasyon Spektrumları.....	196
Şekil 4.4.11. PyB'nin SA içeren kloroform ortamında ($1,0 \times 10^{-6}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M) ve tek tabaka LB filminin normalize eksetasyon Spektrumları.....	197
Şekil 4.4.12. PyY'nin SA içeren kloroform ortamında eksetasyon Spektrumları.....	198
Şekil 4.4.13. PyY'nin SA içeren kloroform ortamında ($1,0 \times 10^{-6}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M) ve tek tabaka LB filminin normalize eksetasyon spektrumları.....	199
Şekil 4.4.3.1. Y-tipi tek tabaka LB filmlerin yüzey görüntüleri (a) PyB/SA (b) PyY/SA.....	200
Şekil 4.4.4.1. PyB ($1,0 \times 10^{-6}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M)/SA SC filmlerine ait absorpsiyon spektrumları.....	202
Şekil 4.4.4.2. PyB ($1,0 \times 10^{-6}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M)/SA SC filmlerine ait floresans spektrumları.....	203
Şekil 4.4.4.3. PyB'nin monomer ve H-agregat yapılarına ait floresans	

durulma spektrumları.....	204
Şekil 4.4.4.4. PyY ($1,0 \times 10^{-6}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M)/SA SC filmlerine ait absorpsiyon spektrumları.....	205
Şekil 4.4.4.5. PyY ($1,0 \times 10^{-6}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M)/SA SC filmlerine ait floresans spektrumları.....	206
Şekil 4.4.4.6. PyB'nin monomer ve H-agregat yapılarına ait floresans durulma spektrumları.....	207
Şekil 4.4.5.1. SA'in $1,0 \times 10^{-6}$ M PyB içeren deiyonize alt fazında zamana bağlı alınmış yüzey basıncı-alan (π -A) izotermi.....	210
Şekil 4.4.5.2. SA'in yüzey alanının $1,0 \times 10^{-6}$ M PyB içeren deiyonize saf su alt fazında zamana bağlı değişimi.....	211
Şekil 4.4.5.3. SA'in $1,0 \times 10^{-6}$ M PyY içeren deiyonize alt fazında zamana bağlı alınmış yüzey basıncı-alan (π -A) izotermi.....	212
Şekil 4.4.5.4. SA'in yüzey alanının $1,0 \times 10^{-6}$ M PyY içeren deiyonize alt fazında zamana bağlı değişimi.....	213
Şekil 4.4.5.5. $1,0 \times 10^{-6}$ M PyB'nin deiyonize saf su içerisindeki absorpsiyon spektrumları.....	215
Şekil 4.4.5.6. Hidrofobik cam yüzeyine $1,0 \times 10^{-6}$ M PyB içeren deiyonize alt fazında zamana bağlı hazırlanan SA film tabakalarının transferiyle hazırlanan LB filmlerin absorpsiyon spektrumları.....	216
Şekil 4.4.5.7. Zamana bağlı olarak PyB alt fazında hazırlanan SA film tabakalarının katı yüzeye transferiyle oluşturulan LB filmde PyB'nin monomer ve H-agregatın absorbansının zaman bağımlılığı.....	218
Şekil 4.4.5.8. Hidrofobik cam yüzeyine $1,0 \times 10^{-6}$ M PyB içeren deiyonize alt fazında zamana bağlı oluşturulan SA film tabakalarının transferiyle hazırlanan LB filmlerin floresans spektrumları.....	219
Şekil 4.4.5.9 $1,0 \times 10^{-6}$ M PyY'nin deiyonize saf su içerisindeki absorpsiyon Spektrumları.....	220
Şekil 4.4.5.10. Hidrofobik cam yüzeyine $1,0 \times 10^{-6}$ M PyY içeren deiyonize alt fazında zamana bağlı hazırlanan SA film tabakalarının transferiyle hazırlanan LB filmlerin absorpsiyon spektrumları.....	221
Şekil 4.4.5.11. Zamana bağlı hazırlanan LB filmlerdeki PyY'nin monomer ve H-agregatın absorpsiyon şiddetinin zaman bağımlılığı.....	222
Şekil 4.4.5.12. Hidrofobik cam yüzeyine $1,0 \times 10^{-6}$ M PyY içeren deiyonize alt fazında zamana bağlı hazırlanan SA film tabakalarının transferiyle hazırlanan LB filmlerin floresans spektrumları.....	223
Şekil 4.4.5.13. Normal cam yüzeyine $1,0 \times 10^{-6}$ M PyB içeren deiyonize alt fazında zamana bağlı hazırlanan SA film tabakalarının transferiyle hazırlanan LB filmlerin absorpsiyon spektrumları.....	224
Şekil 4.4.5.14. Adsorpsiyon zamanına bağlı hazırlanan LB filmlerindeki PyB'nin monomer-agregat dengesinin zamana bağlı değişimi.....	225
Şekil 4.4.5.15. Normal cam yüzeyine $1,0 \times 10^{-6}$ M PyY içeren deiyonize alt fazında zamana bağlı hazırlanan SA film tabakalarının transferiyle hazırlanan LB filmlerin absorpsiyon spektrumları.....	226
Şekil 4.4.5.16. Zamana bağlı hazırlanan LB filmlerde PyY'nin monomer-agregat dengesinin zamana bağımlılığı	228

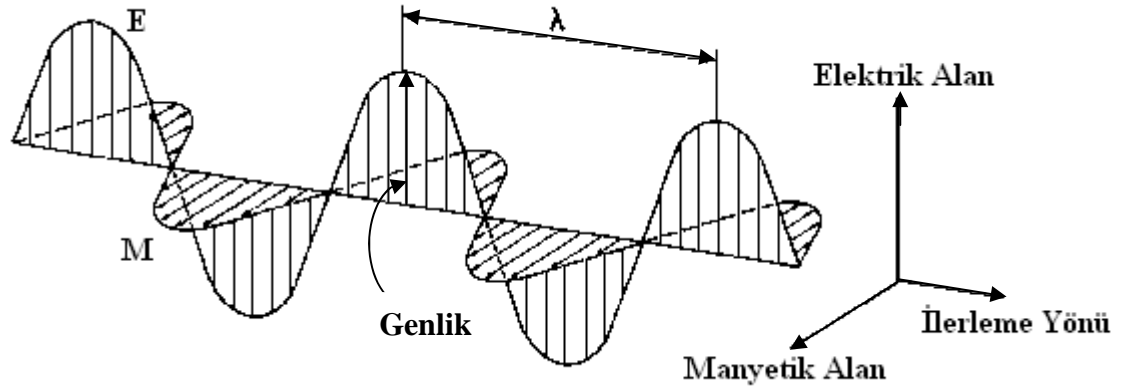
Şekil 4.4.5.17. Zamana bağlı olarak hazırlanan tek tabaka LB filmlerde PyB-SA etkileşiminin spektroskopik sonuçlara bağlı olarak tahmini gösterimi.....	229
Şekil 4.4.5.18. Zamana bağlı olarak hazırlanan tek tabaka LB filmlerde PyY-SA etkileşiminin spektroskopik sonuçlara bağlı olarak tahmini gösterimi.....	229
Şekil 4.4.6.1. SA'in Y-tipi LB filmleri üzerine $1,0 \times 10^{-6}$ M PyB'nin zamana bağlı adsorpsiyonu sonucu oluşan filmlerin absorpsiyon spektrumları.....	231
Şekil 4.4.6.2. PyB'nin monomer ve agregat bandının absorpsiyon şiddetinin zamanla değişimi.....	232
Şekil 4.4.6.3. SA'in Y-tipi LB filmleri üzerine $1,0 \times 10^{-6}$ M PyY'nin zamana bağlı adsorpsiyonu sonucu oluşan ince filmlerin absorpsiyon spektrumları.....	233
Şekil 4.4.6.4. PyY'nin monomer ve agregat bandının absorpsiyon şiddetinin zamanla değişimi.....	234
Şekil 4.4.6.5. PyY'nin monomer-agregat dengesinin adsorpsiyon zamanıyla değişimi.....	235
Şekil 4.4.6.6. PyY moleküllerinin Y-tipi SA kaplı cam yüzeyine 140 dakika adsorpsiyonu sonucu hazırlanan filmin yüzey görüntüsü.....	236
Şekil 4.4.6.7. Pyronin (⊕) bileşiklerinin hidrofob cam yüzeyine transfer edilen SA(—●) tek tabaka filminin yüzeyine adsorpsiyonu.....	237
Şekil 4.4.6.8. PyB moleküllerinin, hidrofobik cam yüzeyinde oluşturulan SA film tabakasına zamana bağlı olarak adsorplanmasıyla hazırlanan filmlerin absorpsiyon spektrumları.....	238
Şekil 4.4.6.9. PyB'nin absorpsiyon şiddetinin Y-tipi SA tek tabaka LB filmi ile kaplı substrat yüzeyine adsorplanma zamanına göre değişimi.....	239
Şekil 4.4.6.10. PyY moleküllerinin, hidrofobik cam yüzeyinde oluşturulan SA film tabakasına zamana bağlı olarak adsorplanmasıyla hazırlanan filmlerin absorpsiyon spektrumları.....	240
Şekil 4.4.6.11. PyB'nin monomer ve H-agregat bantlarının absorpsiyon değerleri ile adsorpsiyon zamanı arasındaki ilişki.....	241

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Kaliteli Langmuir-Blodget film oluşturulabilecek ve oluşturulamayacak kimyasal maddeler.....	70
Çizelge 4.4.1. PyB ve PyY bileşiklerinin çeşitli ortamlarda ve farklı konsantrasyonlardaki floresans ömürleri.....	193

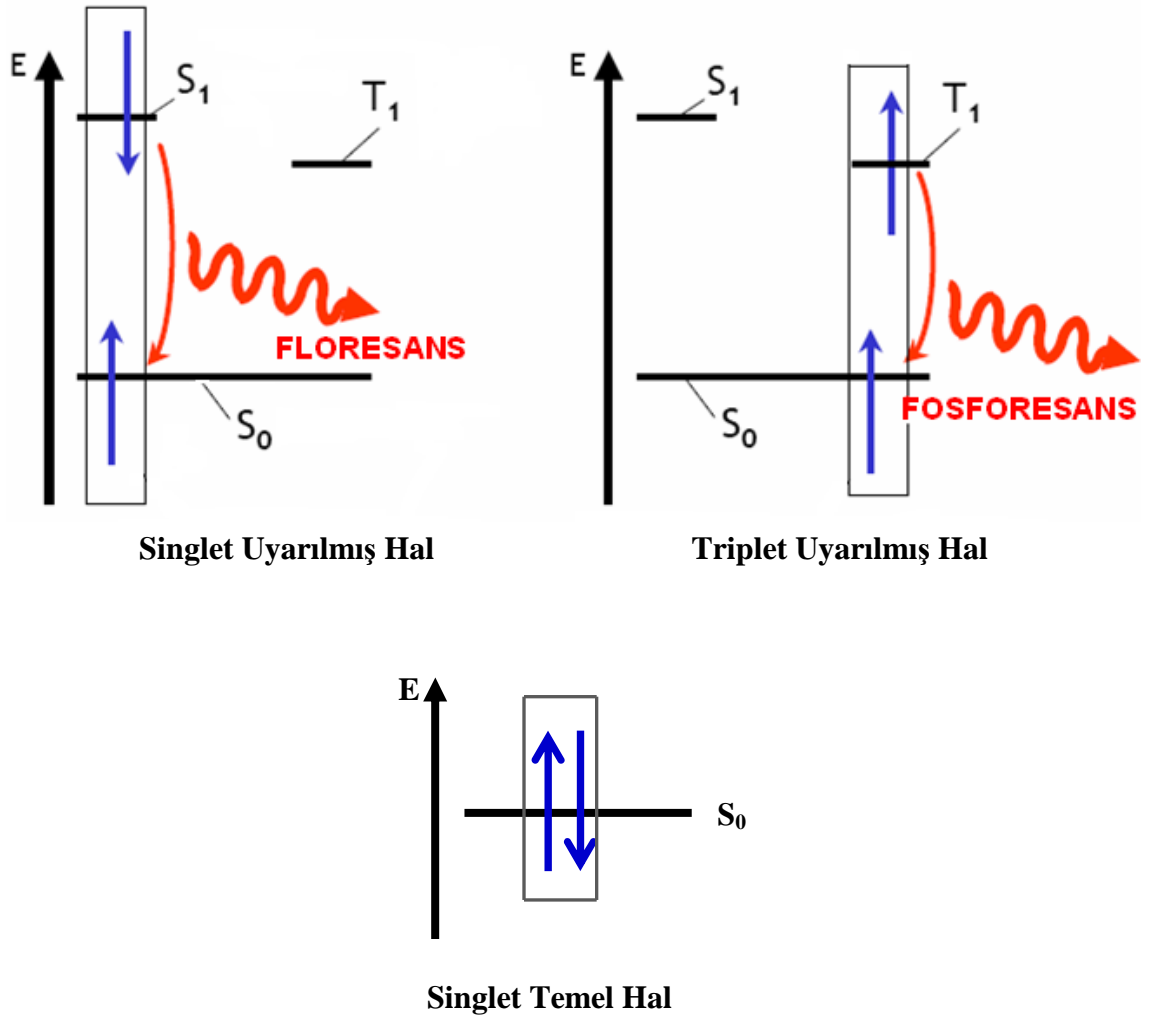
1. GİRİŞ

Moleküler sistemlerin davranışlarını incelemek için günümüzde çoğunlukla spektroskopi yöntemleri kullanılmaktadır. Spektroskopi, elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşmesi sonucunda gerçekleşecek olayları, dalga boyunun bir fonksiyonu olarak inceler. Elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşmesi; atom veya moleküllerin dönme, titreşim hareketlerine ve elektronik olarak uyarılması gibi olaylara neden olması spektroskopik yöntemlerin temelini oluşturmaktadır. Başlangıç yıllarında bir prizma ile dalga boylarına göre ayrılmış görünür bölge ışığı kullanılmış olmasına karşın, daha sonraları spektroskopinin kapsamı, hem dalga boyunun hem de frekansın bir fonksiyonu olarak genişletilmiş ve az miktarda herhangi bir maddenin bütün analizleri yapılacak şekilde (kantitatif, kalitatif, vs.) çok fonksiyonlu hale getirilmiştir. Bu metot başlangıçtan günümüze kadar çoğu kimyasal işlemlerde maddelerin absorpladığı ve yaydığı elektromanyetik radyasyonun spektrumlarını dikkate alarak kantitatif ve kalitatif analizlerinde sıklıkla kullanılmaktadır. Bu nedenle, maddelerle etkileştiğinde onların durumlarında değişikliğe neden olan elektromanyetik radyasyon ve onun özelliklerinin iyi bilinmesi gereklidir. Elektromanyetik radyasyon, sinüsoidal dalgalar halinde hareket eden, belli bir enerjiye sahip bir ışımaya şeklidir (Skoog *et al.* 1998). Elektromanyetik radyasyonun dalga hareketinin yanı sıra, tanecik özelliğine sahip olduğu Planck'ın siyah cisim ışınması açıklamasından sonra Einstein'in fotoelektrik olayının izahı ile desteklenmiş ve elektromanyetik radyasyonun çifte tabiatlı olduğu 1930'lu yıllarda kabul edilmiştir (McQuarrie and Donald 1983). Elektromanyetik radyasyon, birbirlerine dik elektrik alan vektörü ile manyetik alan vektöründen oluşmaktadır. Elektromanyetik radyasyonun bileşenlerinden herhangi birinin iki tepe noktası arasındaki mesafeye dalga boyu, elektrik alan vektörlerinin en büyüğüne ise dalganın genliği denilmektedir. Elektromanyetik radyasyonun bileşenleri temsili olarak Şekil 1.1'de gösterilmektedir.



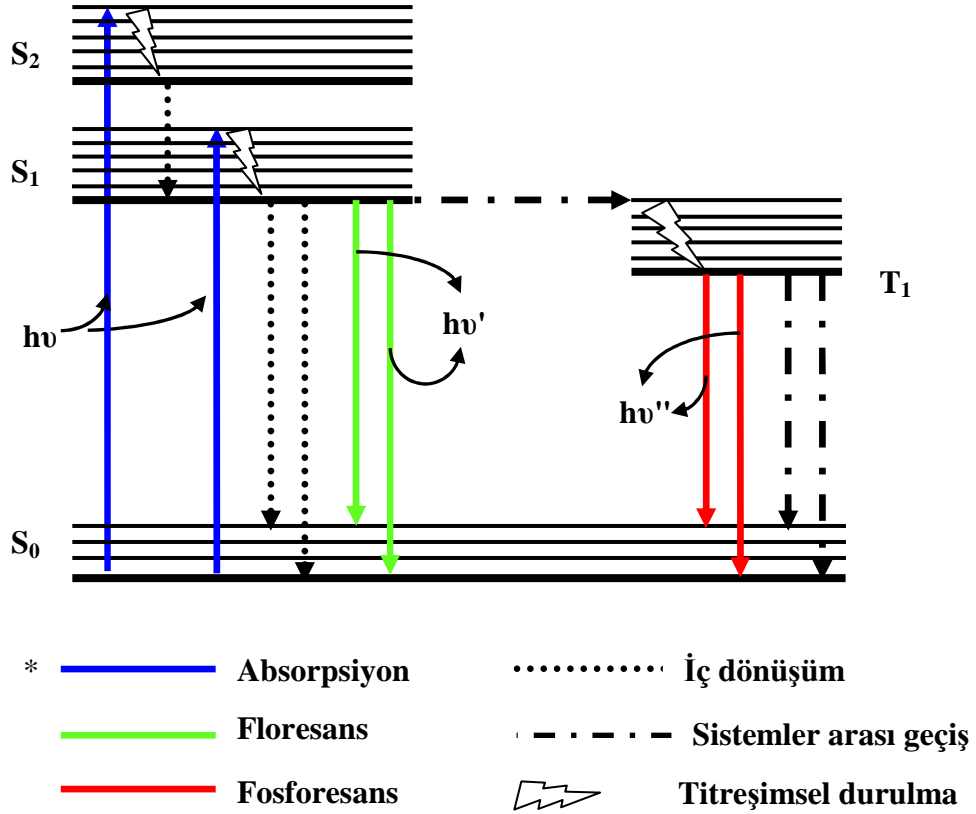
Şekil 1.1. Elektromanyetik radyasyonun dalga hareketi

Moleküllerin fotofiziksel ve fotokimyasal prosesleri, genellikle elektronik uyarılmış halleri üzerinden meydana gelmektedir. Bir molekülün dipol momentini ile elektromanyetik radyasyonun elektrik alan vektörünün etkileşmesi sonucu, o molekülün uyarılmış hali (excited state) oluşur. Bu esnada temel elektronik enerji seviyesinde bulunan valans elektronu uyarılmış elektronik enerji seviyesine geçer. Ayrıca elektronik enerji seviyeleri titreşimsel enerji seviyelerinden oluştuğundan dolayı, absorplanan enerjiye bağlı olarak valans elektronu bu titreşim enerji seviyelerinden herhangi birinde bulunabilir. Elektromanyetik radyasyonun absorpsiyon sonucu bir üst elektronik enerji seviyesinde bulunan molekülün kararlı hali olan temel hale geçmesi için mümkün olan iki fotofiziksel yol vardır. Bunlardan ilki ışımasız geçişler olup, sistem aldığı enerjiyi çevresine ısı olarak verir, diğeri ise floresans ve fosforesans olarak bilinen ışımalı geçişlerdir. Floresans singlet uyarılmış halden fosforesans ise triplet uyarılmış halden singlet temel hale olan elektronik geçişleri temsil eder. Singlet ve triplet uyarılmış haller elektron spinini bakımından farklıdır. Bu durumlar Şekil 1.2’de verilen diyagramla gösterilmiştir. Singlet uyarılmış halde bulunan elektronun spinini, singlet temel hale göre aynı yönlüdür. Triplet uyarılmış haldeki elektronun spinini ise singlet temel haldeki ile ters yönlüdür. Bu kıyaslama uyarılmış seviyede bulunan elektronun ilk hali olan singlet temel hale göre meydana gelen değişiklik neticesinde yapılmıştır.



Şekil 1.2. Elektronik yapıların temsili gösterimi

Ayrıca triplet uyarılmış hal ile singlet uyarılmış halin enerjileri de bir birinden farklıdır. Hund kuralına göre aynı konfigürasyonlar için singlet uyarılmış halin enerjisi triplet uyarılmış halin enerjisine kıyasla daha büyüktür (Valeur 2001). Bunun sonucu olarak her hangi bir molekül için fosforesans spektrumu floresans spektrumuna göre daha düşük enerjili bölgede yer alır. Bir molekülde elektromanyetik radyasyonun absorpsiyonunun gerçekleşmesi ve bunun sonucunda gözlenebilecek genel fotofiziksel olaylar A. Jablonski tarafından önerilen diyagram ile Şekil 1.3'de gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Jablonski diyagramı

Absorpsiyon: Singlet temel halden singlet uyarılmış hale olan bir elektronik geçiştir. Bu geçiş, spin bakımından müsadeli bir geçiştir. Yani hiç bir fotofiziksel ve fotokimyasal prensibin ihlal edildiği bir durum söz konusu değildir. Bu basamak genel olarak,



denklemleriyle ifade edilebilir. Burada S_0 singlet temel hali, S_1 birinci singlet uyarılmış hali ve $h\nu$ ise uyarma enerjisini temsil etmektedir. Deneysel olarak $\epsilon_0(S_0 \rightarrow S_1)$ şeklinde karakterize edilir. Bu denklemde ϵ , molar absorpsiyon katsayısı olup, elektronik geçişin şiddeti hakkında bilgi veren fotofiziksel bir parametredir. Singlet-singlet absorpsiyonu olarak da isimlendirebileceğimiz bu olay, oldukça hızlı gerçekleşen bir proses olup yaklaşık 10^{-15} saniyede gerçekleşmektedir.

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

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

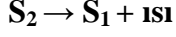
şeklindeki bir denklemlle gösterilebilir. Burada $h\nu'$ sistem singlet temel hale dönerken dışarıya ışıma olarak verdiği enerji olup bu enerjinin büyüklüğü aynı sistemi uyarmak için kullanılan uyarılma enerjisinden küçüktür. Bu durum $h\nu' < h\nu$ şeklinde ifade edilebilir. Ancak bu iki enerjinin birbirine eşit olduğu durumlarda söz konusudur. Böyle bir sistem için $h\nu' = h\nu$ olur ve sistem aldığı enerjiyi hiçbir kayıp olmaksızın geri ışıma yaparak verir. Bu tür sistemlerden elde edilen floresans ışınması **rezonans floresans** olarak adlandırılır. Floresans olayı absorpsiyon olayına göre daha yavaş süreli olup yaklaşık 10^{-10} - 10^{-7} saniyelik bir zaman aralığında gerçekleşir.

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

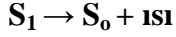
$$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu''$$

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

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

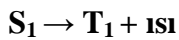


şeklinde ifade edilir. Genel olarak bu olay aynı elektronik haller arasında ışımsız bir enerji kaybı olarak tanımlanabilir. Bu olay relaksasyon basamağı olarak da adlandırılabilir. İç dönüşüm olayı zaman bakımından genelde 10^{-11} - 10^{-9} saniyelik bir zaman aralığında gerçekleşir. İç dönüşüm olayı eğer elektronun transfer olacağı elektronik enerji seviyeleri birbirine yakınsa ya da bu enerji seviyelerinin titreşim enerji seviyeleri çakışıyorsa bu durumda gerçekleşir. Bazen de şekil 1.3'de gösterildiği gibi sistem singlet uyarılmış halden (S_1) singlet temel hale (S_0) ışımsız geçebilir. Bu elektronik haller arasındaki geçiş de iç dönüşüm olarak isimlendirilir. Bu prosesin denklemi,



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

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



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



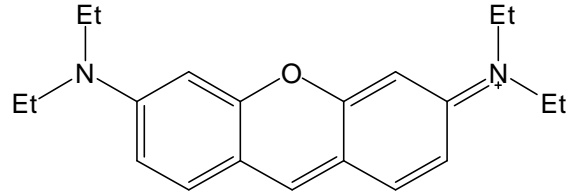
şeklinindedir. Bu basamağın gerçekleşme ihtimali diğer $S_1 \rightarrow T_1$ geçiş basamağına kıyasla çok daha düşüktür. Bu durumda sistem genellikle ışımali elektronik bir geçiş olan fosforesans'ı tercih edecektir. Zaman bakımından sistemler arası geçiş 10^{-10} - 10^{-8} saniye aralığında gerçekleşir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

Moleküllerin elektromanyetik radyasyonla etkileşmesi sonucunda gözlenebilecek temel fotofiziksel prosesler, özet olarak bu anlatılanlardan ibarettir. Tez çalışmamızda, çeşitli katı yüzeylerde bazı katkı maddeleri kullanılarak Pyronin B (PyB) ve Pyronin Y (PyY) bileşiklerinin ince film yapıları oluşturulacak, daha sonra da bu dye (boyar madde) bileşiklerinin moleküler davranışları absorpsiyon ve floresans spektroskopisi teknikleri ile incelenecektir.

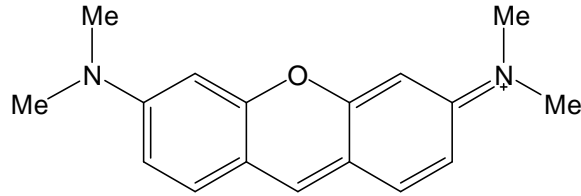
PyB ve PyY birer dye bileşiği olup, son yıllarda bu tür bileşikler, moleküler seviyede düzenlenmelerinin kolaylıkla kontrol edilebilmesi ve ucuz olması nedeniyle, elektronik ve optoelektronik cihazlarda fotofonksiyonel organik materyal olarak önemli bir yer tutmaktadırlar. Dye bileşikleri, görünür bölgede yüksek absorpsiyon şiddetine sahiptirler. Optik ve elektriksel özelliklerinin kolaylıkla istenilen yönde ayarlanabilir olması, endüstriyel amaçlı kullanımı için önemli bir avantaj sağlamaktadır. Ayrıca farklı özelliklere sahip dye bileşiklerinin çokluğu optik cihaz tasarımlarında ve elektronik cihazlarda devre elemanı olarak kullanımında alternatifleri artırmaktadır.

PyB ve PyY ksanten türevleri olup laser spektroskopisi tekniği kullanılarak araştırma yapılan laboratuvarlarda "Dye Lazer" olarak elektromanyetik ışımının dalga boyunu ayarlama amacıyla kullanılan floresans özelliğe sahip bileşiklerdir. PyB ve PyY bileşikleri heterosiklik olup rijit bir yapıya sahiptirler (Daintith 2000). Çift bağlı konjuge bir sistemden ibaret olan bu bileşikler temel halde π orbitalleri ile planar (düzlemsel) bir

yapıdadırlar (Rohatgi 1978). Bu tür bileşikler tekstil, kağıt vb. sınai alanlarında boyar madde olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Bulunduğu çevre şartlarına oldukça hassas olmaları nedeniyle protein işaretlemeye ve hücre organeli olarak kullanılmaktadırlar. Bazı biyolojik sistemlerde değişik amaçlar için pek çok kez kullanılmışlardır. Ayrıca bu bileşiklerin silikon yüzeylerde p-tipi diyot oluşturma amacıyla kullanıldığı bilinmektedir. Pyronin dye bileşiklerinin kimyasal yapıları arasındaki fark azot atomuna bağlı gruptan kaynaklanmaktadır. PyY’de azot atomuna iki metil grubu bağlıken, PyB’de ise iki etil grubu bağlıdır. PyB ve PyY dye bileşiklerinin kimyasal yapısı Şekil 1.4.’de verilmiştir.



Pyronin B



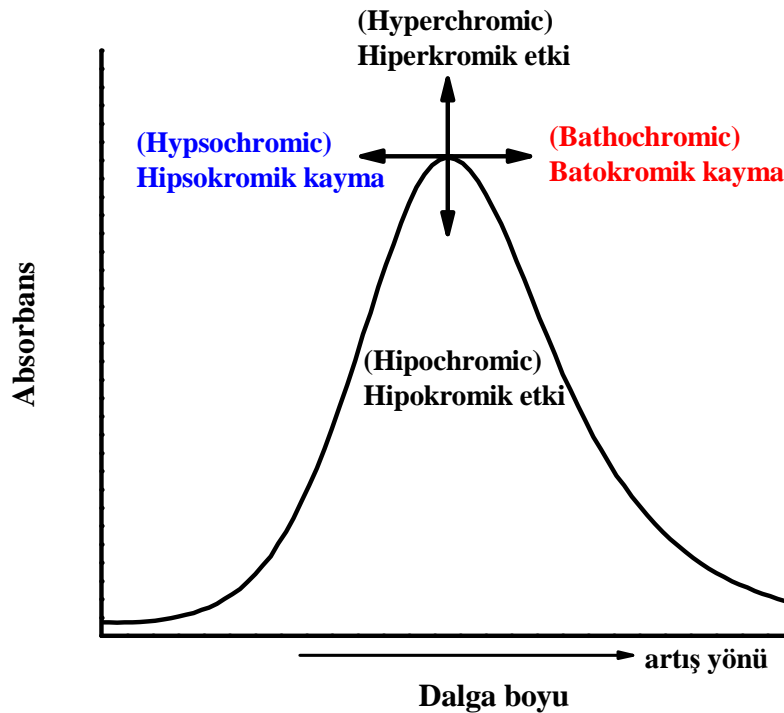
Pyronin Y

Şekil 1.4. Pyronin B ve Pyronin Y’nin kimyasal yapısı

Son yıllarda pyronin bileşikleri ile çeşitli araştırmalar yapılmıştır. Novo ve çalışma grubu değişik çözücüler içinde PyB ve PyY’nin β -CD (β -siklodekstrin) ile oluşturduğu kompleksleşme olayı floresans spektroskopisi tekniğiyle incelenmiş ve fotofiziksel davranışı belirlenmiştir (Reija *et al.* 2005; Al-Soufi *et al.* 2005). Başka bir çalışmada Vuorimaa ve çalışma grubu tarafından iki oktil grubu takılmış PyB ve Kristal moru (crystal violet) dye bileşiklerinin Langmuir–Blodgett film tekniği ile tek tabaka filmleri oluşturulmuş ve bu iki bileşik arasındaki enerji transferi olayı Time-Resolved (zamana bağlı) floresans spektroskopisi tekniğiyle incelenmiştir (Vuorimaa *et al.* 1997). Ayrıca

pyronin bileşiklerinin çeşitli ortamlarda fotofiziksel özellikleri Onganer ve grubu tarafından detaylı olarak çalışılmıştır (Acemioğlu *et al.* 2002; Onganer and Arık 2003; Meral 2004).

Dye bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları genelde görünür bölgededir. Absorpsiyon spektrumlarında, çözücü-çözünen etkileşimlerine bağlı olarak bazı değişiklikler gözlenebilir. Bu değişiklikler; çözücü veya süstitüye grup etkisiyle absorpsiyon maksimumunun daha uzun dalgaboylu bölgeye kayması, kırmızıya kayma (bathochromic) veya daha kısa dalgaboylu bölgeye kayması, maviye kayma (hypsochromic) olarak isimlendirilmektedir. Bunların yanı sıra molekülün bulunduğu çevrenin etkisiyle absorpsiyon şiddetinde bir azalmaya (hypochromic) veya artmaya (hyperchromic) neden olmaktadır. Dye bileşiklerinin absorpsiyon spektrumlarında gözlenen bu değişiklikler Şekil 1.5’de gösterilmektedir.



Şekil 1.5. Absorpsiyon band şiddeti üzerine olan etkiler ve dalga boyu kaymalarının temsili gösterimi (Hornig 1992)

Son yıllarda optik özelliğe sahip materyallerin geliştirilmesi yönünde birçok araştırma çalışmaları yapılmaktadır. Bu nedenle değişik optik özelliğe sahip olan materyallerin fonksiyonlarını yerine getirebilmeleri için optimum şartların ve parametrelerin belirlenmesi oldukça önemli bir hale gelmiştir. Bu tür sistemlerde kullanılacak materyallerin bazı özelliklerinin iyi kontrol edilebilmesi gerekmektedir. Bunlar arasında molekülün aktif bölgelerinin kontrolü, moleküler seviyede bir molekülün yönlendirilmesi ve dağılımı, moleküllerin bir araya gelmesi sonucu oluşabilecek çeşitli yapılar ve bunların kontrol edilebilir morfolojik özellikleri sayılabilir. Moleküllerin çözelti ortamında veya herhangi bir katı yüzeyde farklı miktarlarda bir araya gelmesi, moleküllerin kendi aralarındaki ve diğer moleküllerle olan etkileşimlerini etkileyeceğinden molekülün optik özelliğinin de değişmesine neden olacaktır. Bu etkinin gücü, bir arada olan moleküllerin sayısı ve bir araya gelme şekliyle ilişkili olarak değişiklik göstermektedir. Örneğin, sıra dışı optik özellikleriyle dikkatleri çeken moleküler agregasyon, uzun yıllardır bilinen bir süreçtir. Genel anlamda agregasyon; molekül, atom ve iyonların birbirleri arasında oluşacak bağlar dikkate alınmaksızın belirli bir sıraya göre veya rastgele bir şekilde bir araya gelmeleri şeklinde ifade edilebilir. Moleküllerin bir araya gelmesi sonucu moleküler agregatlar oluşur. Moleküller agregatlarda moleküler elektrostatik (Coulomb ve Van der Waals gibi) kuvvetler, hidrojen bağı ve hidrofobik etkileşimlerle bir arada tutulurlar. Moleküler agregatlar endüstriyel uygulama olanağı bulması, çoğu bilim insanının bu konu üzerinde yoğunlaşmasını beraberinde getirmiş ve araştırma-geliştirme faaliyetlerinin artmasına neden olmuştur. Moleküler agregatların optik özellikleri, sentetik moleküler cihaz tasarımında ve biyolojik süreçlerde önemli rollerinden dolayı, hem deneysel hem de teorik olarak ilgi çeken konu haline gelmiştir. Agregatların biyolojik sistemlerde, fotosentetik bakteriler ve yeşil bitkilerdeki fotosentez esnasında soğrulan enerji taşınması süreci için iyi bir model sistem olduğu belirtilmiştir (Kobayashi 1996). Bu konuyla ilgili olarak mor bakterilerde (purple bacteria) fotosentetik reaksiyonların gerçekleşeceği merkeze soğrulan enerjinin taşınmasında rol alan, ışığa duyarlı (fotoaktif) bölgelerin yaptığı görev örnek olarak verilebilir. Literatürde light-harvesting antenna olarak bilinen fotosentez olaylarında, uyarılma ışığının taşınması olayını kısaca açıklayalım. Fotosentetik bakterilerde, alglerde ve biyolojik sistemlerde ışığa duyarlı bölgeler vardır ve bu bölgeler iyi düzenlenmiş pek çok pigmentlerden oluşmaktadır. Bu tür sistemlerde soğrulan enerji, sistemde yer alan

bir pigment'den başka bir pigmente yani sistemin bir bölgesinden başka bir bölgesine ışınmasız bir şekilde taşınmaktadır (Li *et al.* 2004). Uyarılma enerjisi ilgili birimler tarafından toplanarak depo edilir ve şaşırtıcı bir verimle (\approx %95 veya üzeri) ihtiyaç duyulan bölgeye transfer edilir. Transfer edilen bu enerji biyolojik evrelerde yüksek enerji gerektiren ürünlerin sentezinde kullanılmaktadır. Biyolojik sistemlerdeki enerji transferinin mekanizması tam manasıyla aydınlatılmamış olmasına rağmen, ışığa duyarlı sistemlerde bulunan çeşitli pigmentlerin birinin absorpsiyonu ile diğerinin emisyon spektrumlarının örtüşmesi neticesinde gerçekleştiği düşünülmektedir. Biyolojik sistemlerde bu mükemmel enerji taşınması olayı bir yönüyle moleküler agregatlarda ki uyarılma enerjisinin daha uzun dalga boyuna (düşük enerjili) taşınmasına benzemektedir (Miyatake *et al.* 1999; Schmidt-Mende *et al.* 2001). Bu nedenle sentetik bir sistem olan moleküler agregatların özelliklerinin iyi belirlenmesi ve optimize edilmesi önemlidir.

Boyar madde (Dye, biyolojik sistemlerde pigment) bileşikleri, moleküler agregasyonun olduğu önemli organik moleküllerdir. Dye bileşiklerinde agregasyon, konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak gerçekleşmektedir. Artan dye konsantrasyonu ile agregasyonun arttığı yapılan çalışmalar neticesinde belirlenmiştir. Burada etkili olan kuvvetlerin konsantrasyon artışıyla moleküllerin dipol-dipol etkileşiminin daha güçlü bir hale gelmesiyle olduğu belirtilmiştir. Broker, agregasyon için planar yapıya sahip dye bileşiklerin, planar olmayanlara göre daha uygun olduğunu belirtmiştir. Bu nedenle planar yapıda olan pyronin bileşiklerinin bir agregasyona maruz kalabileceği düşünülmektedir. Onganer ve grubu, yapmış olduğu çalışmalarda pyronin bileşiklerinin koloidal sistemlerde ve polielektrolit içeren sulu sistemlerde agregasyona uğradığını belirtmiştir. Koloidal SiO₂ ortamında H-tipi ve polielektrolit polisitren sülfonat ortamında hem H-tipi hem de J-tipi bir agregasyon olduğu belirtilmiştir (Onganer and Arık 2003; Meral 2004). Yapılan araştırmalarda hem sıvı ortamda hem de çeşitli katı yüzeylerde elektrostatik etkileşimler neticesinde oluşan moleküler agregatlar üzerine etkili olan önemli parametrelerden birinin sıcaklık olduğu belirtilmiş olup, yüksek sıcaklıklarda agregat yapıların parçalandığı ve dengenin monomer moleküllerin oluşumu lehine kaydığı belirtilmiştir (Meral 2004). Ayrıca agregasyon prosesi üzerine

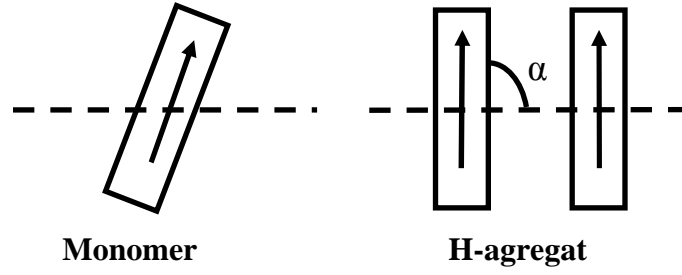
inorganik tuzların etkisi de aydınlatılmaya çalışılmış, inorganik tuzların ilavesiyle ortamın dielektrik sabitinin artması, agregasyon prosesini hızlandırdığı belirtilmiştir. Fakat çok yüksek dielektrik sabitine sahip çözücüler, agregasyon oluşumuna engel teşkil etmektedir. Formamid bu tür özelliğe sahip bir çözücü olarak kabul edilmektedir. Pyronin bileşikleri gibi diğer dye bileşiklerinde de sıklıkla rastlanan moleküler agregasyon prosesi ve bu proses sonucu oluşan moleküler agregatlar belirli parametrelere bağlı olarak çeşitli isimlerle adlandırılmaktadır. Bu nedenle oluşabilecek moleküler agregatları ve özelliklerini açıklamak gerekmektedir.

1.1. Moleküler Agregatlar

Moleküler agregatların; agregat eksenine boyunca sıralanmış moleküllerin birbirlerine göre yönelmelerine bağlı olarak değişen ve oldukça ilginç optik özelliklere sahip olan H ve J tipi olmak üzere temel iki farklı yapısı mevcuttur. Bu agregatları karakterize etmek ve birbirinden ayırmak için spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır. Spektroskopik yöntemler içinde en sık başvurulan teknik, absorpsiyon spektroskopisi tekniğidir. Moleküler agregatlar tespit edilirken genellikle absorpsiyon spektrumlarına bakılmak suretiyle bu absorpsiyon spektrumlarındaki farklılıktan dolayı (daha sonraki kısımlarda açıklayacağımız gibi) H ve J olarak isimlendirilmektedir. Şimdi moleküler agregatları sırayla kendilerine has özellikleriyle birlikte ele alalım.

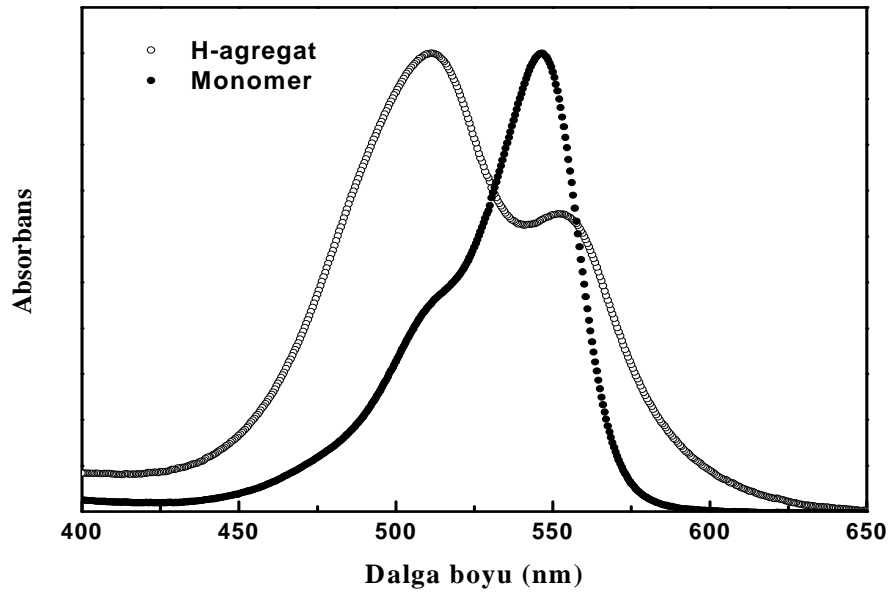
1.1.1. Paralel (Sandwich) yapı: H-agregat

H-agregat olarak adlandırılan bu yapıda, monomer molekülleri agregat eksenine üzerinde birbirlerine paralel olarak dizilmektedir. Şekil 1.6'da moleküler seviyede monomerik bir sistem ile H-tipi agregasyonun olduğu bir sistemde moleküllerin yönelimini gösteren temsili yapılar verilmiştir.



Şekil 1.6 Monomer ve H-agregat yapının temsili gösterimi

H-agregat yapı ismini “**Hypsochromic**” kelimesinden almış olup, maviye kaymayı temsil etmektedir. Herhangi bir sistemde H-tipi bir agregatın oluşumu, monomer moleküllerine ait absorpsiyon spektrumuna kıyasla daha kısa dalga boylu (yüksek enerjili) bölgede yeni ve oldukça geniş bir absorpsiyon bandının varlığıyla karakterize edilir. Genelde geniş absorpsiyon bandına sahip olsalar da nadiren oldukça dar ve şiddetli bir absorpsiyon bandına sahip H-agregatların sentezlendiği sistemler de mevcuttur. Bir absorpsiyon spektrumunda monomerik türlere ait absorpsiyon spektrumu ile H-tipi bir agregasyonun olduğu durumlarda absorpsiyon spektrumlarında oluşan farklılıklar Şekil 1.7’de verilmiştir.

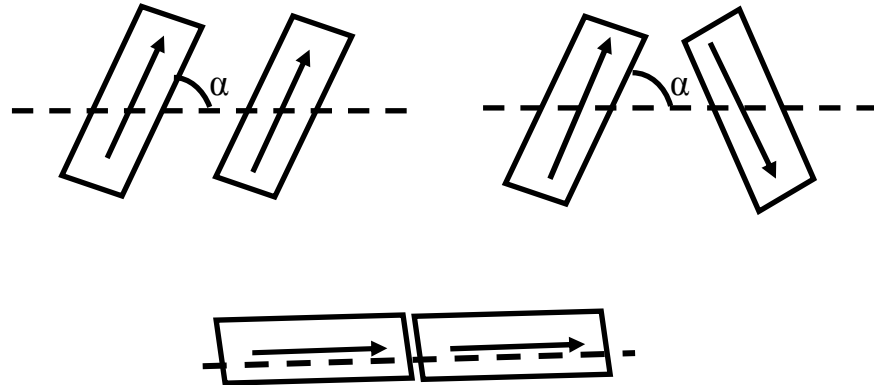


Şekil 1.7 Monomer ve H-agregatın temsili absorpsiyon spektrumu (Meral 2004)

Şekil 1.7’de verilen spektrumların her ikisinde aynı maddeye aittir. Bunlar arasında tek fark, H-agregat yapının olduğu durumda ilgili türün konsantrasyonu, monomeren ibaret sisteme göre daha fazla olmasıdır. H-agregatlar floresans özellik göstermezler ve maddenin kuantum veriminde bir azalma gözlenir. Bu tür sistemlerde genellikle ışımsız olaylar daha baskındır. H-agregatların floresans özellik gösterdiği özel durumlar da mevcuttur. Uyarılmış seviyede kalma süresi olarak bilinen floresans yaşam süreleri (lifetime) H-agregatlarda oldukça kısadır. H-agregatlar sıvı ortamda oluşturulabildiği gibi katı yüzeylerde de çeşitli film teknikleri kullanılarak oluşturulabilmektedir. Katı yüzeyinde genellikle küresel halde, bazen şerit halinde biriktiği, çekilen yüzey AFM (atomik kuvvet mikroskobu) görüntülerinden anlaşılmaktadır. Ayrıca, ince film çalışmalarında, film kalınlığı arttıkça H-agregasyon oluşumunun da paralellik gösterdiği belirlenmiştir.

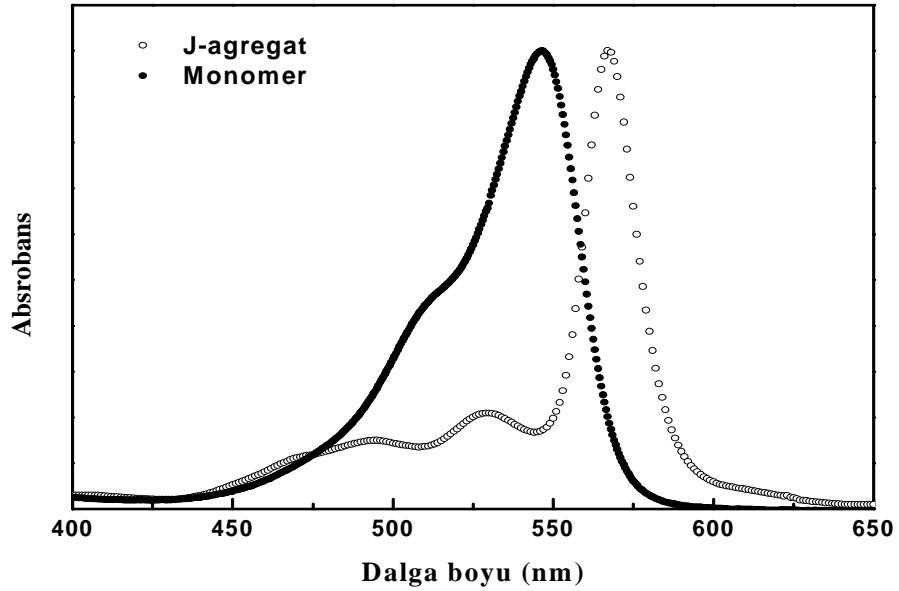
1.1.2. Baş-kuyruk (Head to tail) yapısı: J-agregat

Moleküler agregatların bir diğer önemli şekli olan J-agregatların yapısı temsili olarak Şekil 1.8’de gösterilmiştir. Bu yapıda moleküler agregat zinciri üzerinde monomer molekülleri, birinin baş kısmı diğerinin kuyruk kısmına gelecek şekilde moleküler ekseninde dizilirler.



Şekil 1.8. J-agregat yapının temsili gösterimi

J-agregatlar, 1936 yılında birbirinden bağımsız olarak, Jelly ve Scheibe tarafından PIC (pseudo-isocyanine) bileşiğinin çözelti ortamında yüksek konsantrasyonlarında absorpsiyon spektrumlarında meydana gelen ilginç değişiklikler neticesinde keşfedilmiştir (Meral 2004). Bu nedenle J-agregatlar ismini bu yapıyı ilk kez karakterize eden Jelly'nin adından almış olup, kırmızıya kaymayı temsil etmektedir. Spektroskopik olarak J-agregatlar monomer bandına kıyasla daha uzun dalga boylu (düşük enerjili) bölgede oluşan oldukça keskin ve şiddetli absorpsiyon bandının varlığıyla karakterize edilmektedir. Bu durum Şekil 1.9'da temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 1.9. Monomer ve J-agregatın temsili absorpsiyon spektrumu (Meral 2004)

Burada da Şekil 1.9 ile verilen spektrumlar aynı maddeye aittir. Aralarındaki tek fark ilgili türün konsantrasyonu J-agregatın olduğu sistemde monomerin olduğu sisteme göre çok daha fazla olmasıdır. J-agregatlar, H-agregatların aksine güçlü floresans özelliğe sahip yapılardır. Floresans spektrumları absorpsiyon spektrumları gibi oldukça dar ve keskindir. Ayrıca yüksek kuantum verimine sahip olup, ortalama yaşam ömürleri (lifetime) daha yüksektir. Bu tür yapılar hem çözelti ortamında hem de katı yüzeylerde oluşturulabilmektedir. J-agregatlar şerit, yaprak ve adacıklar gibi çeşitli şekillerde katı yüzeylerde oluşmaktadır. H ve J-agregat olarak isimlendirilen moleküler agregatların

floresans özelliklerinin farklılık arz etmesi durumu tamamen moleküler geometrinin bir fonksiyonudur (Meral 2004).

J-agregatlar lineer ve non-lineer optik özelliklerinden dolayı son yıllarda non-lineer optik materyal çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır. H-agregatlar da J-agregatlar gibi non-lineer optik özelliğe sahip olmalarına rağmen, H-agregatlarla ilgili uygulamalar uygun fabrikasyon şartlarının sağlanamamasından dolayı çok azdır. J-agregatlar gümüş halojen emülsiyonlarının spektral sensitizasyonu için ve laser uygulamalarında non-lineer etkilerinden dolayı kullanılırlar. Ayrıca moleküler agregatların fotoğrafçılıkta da uzun zamandan beri kullanıldığı bilinmektedir (Meral 2004).

Moleküler geometrinin değişmesi, agregat yapıdaki monomer moleküllerinin agregat eksenine yapmış olduğu açı ve birbirlerine göre yönelmeleri ile ilişkilidir. H ve J-agregatların monomere göre farklı bölgelerde absorpsiyon bandına sahip olması, floresans özellik gösterip göstermeme durumları ve agregattaki monomer moleküllerinin agregat eksenine yaptığı sınır açı değerleri, moleküler eksiton teorisine göre açıklanabilir.

1.2. Eksiton (Exciton) Teorisi

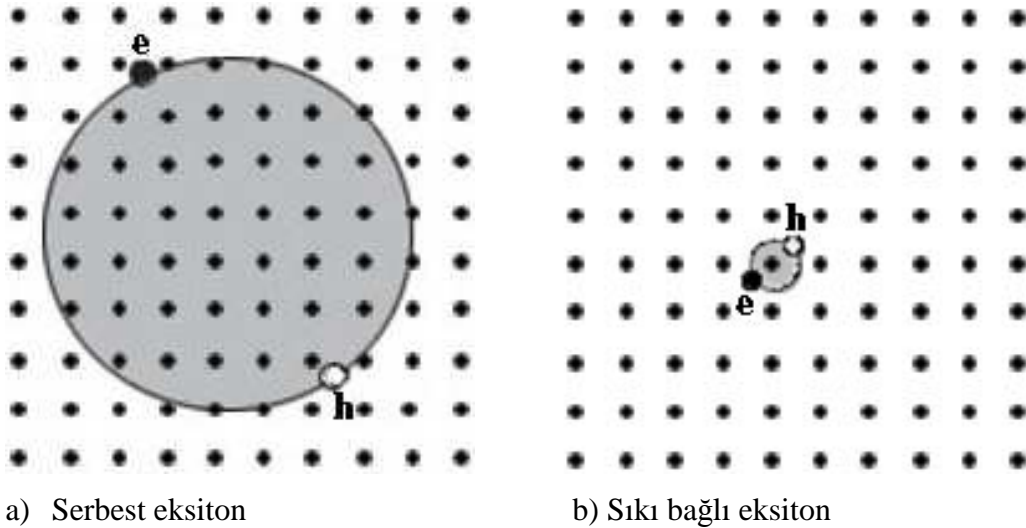
Eksiton kavramı, yarıiletken bir materyalde bir fotonun soğurulması sonucunda iletkenlik bandında bir elektron ve valans bandında bir boşluğun (hol) meydana getirdiği yapıya denir. Uzayda aynı noktada oluşturulan zıt yüklü parçacıklar, karşılıklı Coulomb etkileşmesi ile birbirlerini çekebilirler. Bu çekici etkileşme elektron hol çiftinin oluşumuyla muhtemelen artar ve bu nedenle optik geçişlerdeki oran da artar. Bundan başka elverişli koşulların sağlandığı durumda bağlı bir elektron hol çifti de oluşturulabilir. Bu nötr bağlı çifte **eksiton** denir. En basit şekilde eksiton, birbiri etrafında sabit yörüngede hareket eden elektron ve hol ile bir pozitronyum atomuna

benzer küçük hidrojenik sistem olarak düşünülebilir. Eksitonlar çoğunlukla kristal yapıdaki sistemlerde gözlenirler. İki temel eksiton tipi vardır. Bunlar,

•Serbest eksiton olarak da adlandırılan **Wannier-Mott** eksitonları

•Sıkı bağlı eksiton olarak da adlandırılan **Frenkel** eksitonları

Frenkel eksitonları yalıtkan kristallerde ve moleküler kristallerde bulunurken, Wannier-Mott eksitonları başlıca yarıiletkenlerde gözlenir. Eksitonun iki genel durumu Şekil 1.10'da şematik olarak gösterilmiştir. Şekiller bir kristal içinde birbiri etrafında yörüngesel hareket yapan elektron ve holü gösterir. Wannier-Mott tipi eksitonlar bir çok atomu çevreleyen büyük bir yarıçapa sahiptir ve kristal içinde özgürce hareket edebildiklerinden dolayı serbest eksiton olarak da adlandırılırlar. Frenkel eksitonları birim hücrenin büyüklüğü ile mukayese edilebilecek kadar küçük yarıçapa sahiptirler. Bu atom ya da moleküllere sıkı bağlı olarak sınırladığından dolayı sıkı bağlı eksitonlar olarak da adlandırılırlar. Sıkı bağlı eksitonlar serbest eksitonlardan daha az hareketlidirler ve kristal içerisinde bir atomdan diğerine geçerek hareket edebilirler.

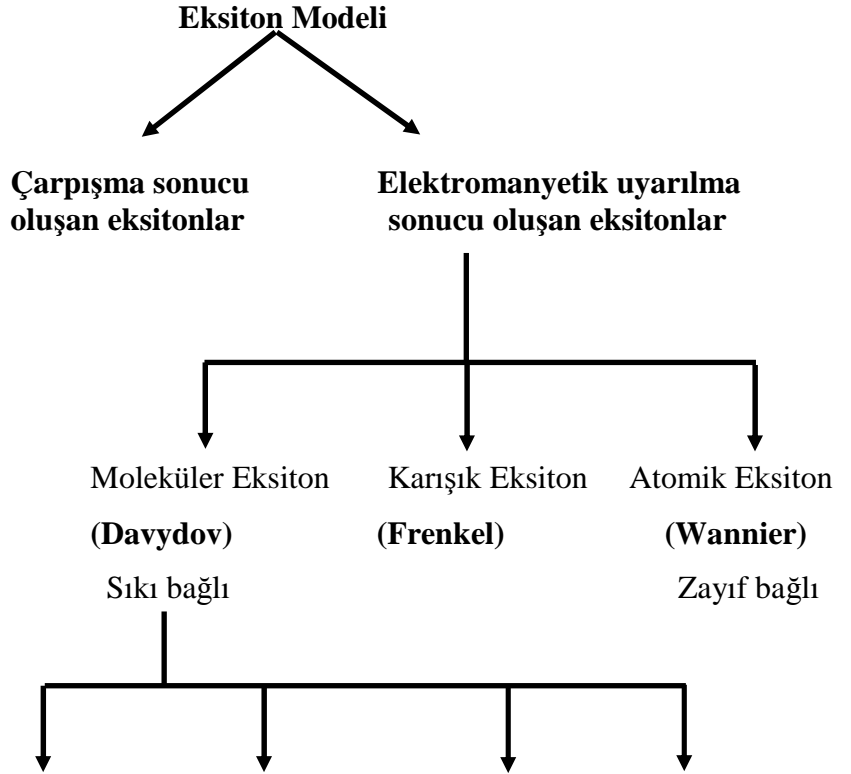


Şekil 1.10. (a) Wannier-Mott eksitonları olarak adlandırılan serbest eksitonların temsili gösterimi (b) Frenkel eksitonları olarak adlandırılan sıkı bağlı eksitonların temsili gösterimi

Wannier-Mott eksitonu büyük yarıçaplarına uygun olarak bağlanma enerjisi yaklaşık olarak 0,01 eV gibi küçük bir değerdedir. Frenkel eksitonları ise serbest eksitonlara nazaran daha büyük enerjili olup bu eksitonları oda sıcaklığında sabit yapan 0,1-1 eV civarında bir bağlanma enerjisine sahiptir (Fox 2001).

Eksiton kavramı Frenkel (1931) tarafından, Argon kristallerde sıcaklıkla elektromanyetik radyasyon transformasyonu ile ilgili olarak geliştirilmiştir. Daha sonra düşük sıcaklıklarda oldukça keskin, çubuk kristalli naftalin spektrumlarının anlaşılması için 1948'de Davydov tarafından moleküler eksiton modeli önerilmiştir. Bu gelişmeden sonra bu model ile bir çok spektral çalışmalar yapılmıştır.

Eksiton modelindeki yaklaşımlar Şekil 1.11'de verildiği gibi sınıflandırılabilir. Bu sınıflandırmada bizim için önemli olan elektromanyetik uyarılma sonucunda oluşan moleküler eksitonlardır. Moleküler eksitonlar, moleküler kristaller veya moleküllerin Van der Walls agregatları için uygulanabilir. Bir elektronun nötral hidrojen atomundaki bir protonla bağlanması gibi, bir elektron ve boşluk Coulombik etkileşimlerle bağlanabilir. Burada moleküler eksitonlar sıkı bağlı eksiton olarak tanımlanabilir. Bu model Davydov (Frenkel eksitonları olarak bilinen) eksitonları olarak kabul edilir. Elektron-boşluk bağı, kristal boyunca hareket eder ve elektriksel olarak nötr olduğundan yük transferi olmaz.



Etkileşim türleri

Davydov: Lokalize Eksitonlar Serbest Eksitonlar

Simpson ve Peterson : Zayıf Etkileşim Güçlü Etkileşim

Förster: Çok Zayıf Etkileşim Zayıf Etkileşim Güçlü Etkileşim

Genel olarak

Çok Zayıf Etkileşim Zayıf Etkileşim Orta Etkileşim Güçlü Etkileşim

Şekil 1.11. Eksitonların sınıflandırılması

Fizikçi ve kimyacılar karşılaştıkları benzer problemlere bu model ile çözümü aramışlardır. Fakat bu modelle ilgili çalışmalar sadece grup teorisi ve kristallerin kuantum fiziği gibi özel konularda kolaylaştırıcı olmuştur. Yine de eksiton modeli,

moleküler-elektronik problemleri ele alan moleküler orbital modeli, valans-bağ modeli ve yük-transfer metotları gibi fizikokimyasal yaklaşımlar kadar kullanışlı olmuştur. Moleküler eksiton modeli ile;

- 1- Bir molekülde dejenere olmayan elektronik hallerin ve titreşimlerin bazı moleküler kristallerde yarılımı
- 2- Karışım moleküllerinin elektronik geçişleri, uyarılmış kromofor ünitelerinin bir sonucu olarak tartışılması
- 3- Zayıf moleküller arası geçişler ile tutulan diğer moleküllerin içerdiği polimer ve dimerin spektrumları
- 4- Moleküler agregatlar
- 5- Moleküler agregat sistemlerinin lüminesans özellikleri

tartışılabilir. Frenkel tarafından çalışmak için seçilen argon kristalleri hem atomik hem de moleküler eksiton sonuçları göstermiş ve bundan dolayı Frenkel tarafından karışık eksitonlar olarak sınıflandırılmıştır.

Davydov spektroskopik kriterleri karşılaştırmak süretiyle moleküler eksitonları serbest ve lokalize olmuş eksitonlar olarak sınıflandırmıştır. Serbest eksiton; uyarılmış halin rezonans ömrünün ($\tau = h/2\Delta U$, ΔU ; eksiton bant genişliği) kafes relaksasyon zamanından (uyarılma sonucu, moleküller arası kuvvetlerdeki değişimin bir sonucu olarak değişen kafesin tekrar dengeye gelmesi için geçen zaman) çok daha kısa olduğu durumu ifade eder. Daha sonraları Simpson ve Peterson, bu iki hale uygun olarak, monomerin spektral bant genişliği ve eksiton bant genişliği karşılaştırıldığında, $2U/\Delta\epsilon \gg 1$ ölçüsü güçlü etkileşen eksitonlar, $2U/\Delta\epsilon \ll 1$ zayıf etkileşen eksitonlar şeklinde bir kriter önermişlerdir. Burada $2U$ eksiton bant genişliği, ϵ ise monomerdeki, moleküler elektronik geçişe karşılık gelen spektral bant genişliğini ifade eder. Bu nedenle, bir moleküler agregatın eksiton halleri için spektral kayma, monomerdeki izinli geçişin toplam elektronik bant genişliğinden çok büyük olması durumunda güçlü etkileşim meydana gelir.

Förster, yapmış olduğu araştırmalara uygun bir model olarak, Simpson ve Peterson kriterlerini modifiye edilebileceğini belirtmiştir. Öne sürdüğü model bir çok bilim adamı tarafından uygun bulunmadığından, daha sonra önerdiği güçlü etkileşimin aslında, Simpson ve Peterson tarafından önerilen güçlü ve zayıf etkileşimin arasında orta bir etkileşim olduğunu kabul etmiştir. Ayrıca zayıf etkileşim modeli için ise Simpson ve Peterson kriterleri ile de örtüşen çok zayıf etkileşimli eksiton ölçüsünü önermiştir.

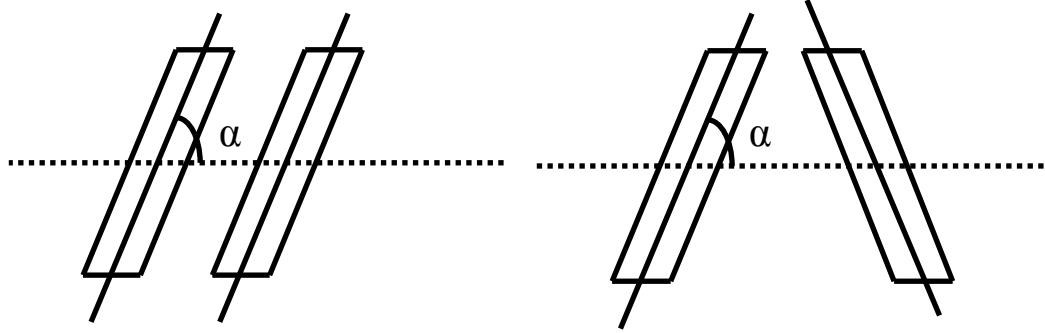
Bu şekilde moleküler eksitonda dört teorik durum olup, çok zayıf etkileşen, zayıf etkileşen, orta etkileşen ve güçlü etkileşen eksitonlar olarak sınıflandırılmaktadır. Güçlü etkileşen eksitonlar, molekülerarası elektron-elektron etkileşimi, molekül içi elektron-çekirdek etkileşiminden daha güçlü ise, enerji transferi ve delokalizasyonu çekirdek hareketinden bağımsızdır. Bu durum güçlü etkileşmenin limitidir. Güçlü etkileşim bir molekül için molekül içi titreşimsel ve elektronik dalga fonksiyonlarının Born-Oppenheimer ayırımını gerektirmektedir. Böylece moleküler bir agregattaki benzer moleküllerin uyarılmış elektronik halleri etkileşecektir.

Dimerde bileşenlerden biri yasaklanmış ve gözlenmemesine rağmen prensipte bir yarılma olur. Bunun yanı sıra dimerde uyarılma enerjisi bütün moleküller üzerine dağılır, yani uyarılma enerjisi delokalizedir.

Zayıf etkileşim; bir molekül için molekül içi elektronik ve titreşimsel dalga fonksiyonların Born-Oppenheimer ayırımının bozulmasına karşılık gelir. Zayıf etkileşimde, spektral bantta keskin bir değişim gözlenmez, bunun yerine bant şiddetinde artma ya da azalma gözlenir. Elektronik ve titreşimsel dalga fonksiyonları ayrılamadığından, orta etkileşim, eksiton teorisinin çözülemeyen problemlerinden biri durumundadır.

Bu kısımda bir dimerleşmenin olduğu durumda monomerin uyarılmış halindeki eksiton yarılmaları açıklanacaktır. Sandöviç yapıda bulunan bir dimerdeki monomer

molekülleri birbirine paralel yönelir. Bu durum için muhtemel yönelmeler Şekil 1.12’de gösterilmiştir.



Şekil 1.12. Paralel dimerdeki muhtemel yönelmeler

Bundan sonra yapılacak işlemlerde şekil 1.12’de verilen dimerik yönelmeler dikkate alınarak gerçekleştirilecektir. Denklemlerde monomerin elektronik dalga fonksiyonu ϕ , dimerin de elektronik dalga fonksiyonu Φ veya Ψ olsun. u ve v alt indisleri monomer moleküllerini, asteriks (*) işareti ise uyarılmış molekülün dalga fonksiyonunu belirtmektedir. Moleküler eksiton modeli tartışılırken çıkış noktası, dimerdeki bir molekül için singlet elektronik haller ve onlara karşılık gelen elektronik hal dalga fonksiyonları olacaktır. Elektronik singlet hal enerjileri ve dalga fonksiyonları bilindiği kabul edilen bir molekül için Schrödinger denklemi,

$$H\phi = E\phi$$

1.1

şeklindedir. Örneğin bir molekülün elektronik hali; u molekülü için singlet temel hal ϕ_u ile uyarılmış hal ise ϕ_u^* şeklinde dalga fonksiyonları ile ifade edilebilir. Ayrıca dimerdeki bütün moleküller özdeş olarak kabul edilecektir. Dimerin elektronik halleri için birinci derece enerjileri türetmek için moleküler dimerlerin sıfırıncı dereceden dalga fonksiyonları doğru bir şekilde tanımlanmalıdır.

İki benzer molekülün oluşturduğu moleküler dimer için temel hal fonksiyonu,

$$\Phi = \phi_u \phi_v \quad 1.2$$

şeklindedir. Bu denklem dimerin temel hal dalga fonksiyonudur. Dimerin birinci uyarılmış hal dalga fonksiyonları dejenere olup sistemin durağan halleri tanımlanmamıştır. Bu durum aşağıda verilen dalga fonksiyonları,

$$\Phi_I = \phi_u \phi_v^*$$

$$\text{ve} \quad 1.3$$

$$\Phi_{II} = \phi_u^* \phi_v$$

ile açıklanabilir. Sıfırıncı derece dalga fonksiyonları,

$$\Psi_I = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_I + \Phi_{II}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_u \phi_v^* + \phi_u^* \phi_v) \quad 1.4$$

$$\Psi_{II} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\Phi_I - \Phi_{II}) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_u \phi_v^* - \phi_u^* \phi_v) \quad 1.5$$

olarak tanımlanır. Birinci fonksiyon simetrik hali ifade ederken, ikinci fonksiyon asimetrik hali tanımlar. Durağan hal eksiton hallerinde (Ψ_I , Ψ_{II}), uyarılma bütün moleküller üzerindedir, yani uyarılma enerjisi delokalizedir. Rijit olmayan iki molekül sistemi için eksiton haller perturbasyon teorisi yoluyla elde edilir. Böylece moleküler bir dimer için dalga fonksiyonları ve enerji halleri, u ve v molekülleri arasında moleküller arası etkileşim operatörü olan V_{uv} terimi için toplam Hamiltonian eklenmesiyle belirlenebilir. Yük dağılımları örtüşmeyecek kadar uzun olmak şartıyla bir birinden r kadar mesafede iki molekül varsa sistemin klasik potansiyel enerjisi, r'nın ters orantılı bir serisi olarak açıklanabilir.

Bu serideki klasik potansiyel enerji iki iyon durumu için $1/r$ ile başlar. Bir iyon-bir nötral molekül durumu için seriler, potansiyel $1/r^2$ orantılı ani bir dipol momente sahip olduğundan, $1/r^2$ ile başlar. İki nötral atom durumunda ise (sadece bu durum

tartışılacaktır) iki dipolün potansiyeli $1/r^3$ ile orantılı olduğundan, seriler $1/r^3$ ile başlar. Yani,

$$V_{uv} = -\frac{a}{r^3} + \frac{b}{r^4} + \frac{c}{r^5} \quad 1.6$$

$$a = e^2 \sum_i \sum_j (2z_u^i z_v^j - x_u^i x_v^j - y_u^i y_v^j) \quad 1.7$$

olacaktır. Burada klasik dipol-dipol potansiyelinde, z_u^i , x_u^i ve y_u^i u molekülünün elektronlarının koordinatları, z_v^j , x_v^j ve y_v^j ise v molekülünün elektronlarının koordinatını temsil eder. Koordinat sisteminin başlangıcı, moleküler merkezlerin çizgisine paralel z eksenini seçilmiştir ve her bir moleküldeki bütün elektronlar toplanmıştır. **b** kübik, **c** ise koordinattaki kuartik sabitidir. V_{uv} 'deki ilk terim dipol-dipol etkileşimi iken, ikincisi dipol-kuadrupol etkileşimini, üçüncü terim ise kuadrupol-kuadrupol etkileşimini ifade etmektedir. Bir çok durumda koordinatta yer alan elektron yalnızca belirli bir frekansta uyarılmanın sonucuyla ışık dalgaları ile etkilenir. Müsadeli elektrik-dipol geçişleri için dipol-dipol potansiyel terimi kalırken, daha yüksek multipoller ihmal edilir. Bu kuantum mekaniksel moleküller arası etkileşimin integral faktörlerini kolaylaştırır ve eksiton modelinin doğasının anlaşılmasına yardımcı olur. Bu nedenle genellikle dipol-dipol etkileşimini ifade eden birinci terim kalır. u ve v molekülünü içeren bir dimerde x-polarize bir geçişin uyarılmış hali için, x eksenine paralel olan geçiş momentlerinin perturbasyon potansiyeli,

$$V_{uv} \approx \frac{e^2}{r^3} \sum_{i,j} (x_u^i x_v^j) \quad 1.8$$

şeklinde olur. Şekil 1.12'deki gibi paralel bir dimer göz önüne alındığında, moleküler bir dimerin spektral özelliklerini anlamak ve eksiton yarılmasını belirlemek için, uyarılmış hal etkileşim enerjisini değerlendirmek gereklidir. Etkileşimin enerjisi dimerin dejenere uyarılmış halinin etkileşim potansiyelinin değeri ile verilir.

$$U = \iint \phi_u \phi_v^* V_{uv} \phi_u^* \phi_v d\tau_u d\tau_v \quad 1.9$$

V_{uv} yerine, u ve v moleküllerindeki bir x-polarize elektrik-dipol geçişi uygulanırsa,

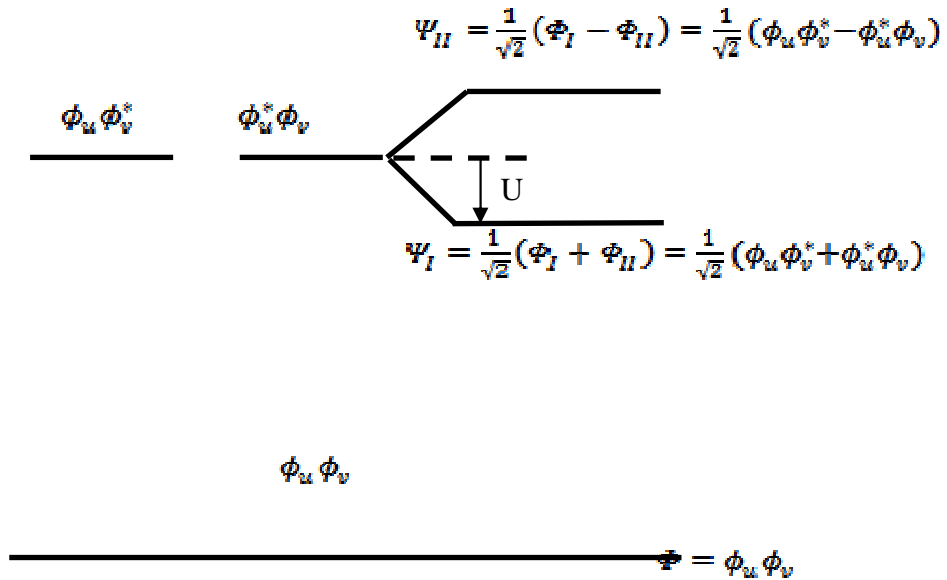
$$U = \frac{e^2}{r^3} \iint \phi_u \phi_v^* (\sum_{i,j} (x_u^i x_v^j)) \phi_u^* \phi_v d\tau_u d\tau_v$$

$$U = \frac{1}{r^3} [\int \phi_u (\sum_i e x_u^i) \phi_u^* d\tau_u] [\int \phi_v^* (\sum_j e x_v^j) \phi_v d\tau_v] \quad 1.10$$

denklemini elde edilir. Her bir integral ifadesi tanımlanırsa, u ve v monomer moleküllerinin uyarılması için geçiş momentleri,

$$M_u = \int \phi_u (\sum_i e x_u^i) \phi_u^* d\tau_u \quad 1.11$$

şeklinde olur. Şekil 1.13'de paralel bir dimerdeki eksiton yarılmaları şematize edilmiştir.



Şekil 1.13. Moleküler dimerdeki eksiton yarılmalarının şematik enerji seviyeleri

Şekil 1.13'de gösterildiği gibi Ψ_I , eksiton durağan hal fonksiyonu en düşük enerjili durum seçilmiştir. Buna göre,

$$M_u = -M_v \quad 1.12$$

olur. Paralel dimer için etkileşim enerjisi

$$U = \frac{M_u^2}{r^3} \quad 1.13$$

denklemleriyle ifade edilir. Sonuçta eksiton bant genişliği $2U$ olacaktır. Şekil 1.12'deki gibi bir dimer için enerji düşüşü monomerin geçiş momentinin karesi ile, monomerde müsadedeli geçişin elektrik dipolünün şiddeti veya ihtimaliyeti ise moleküler arası mesafenin küpü ile orantılıdır. Böylece en güçlü absorpsiyon bandı, en büyük eksiton band yarılımı olacaktır. Dimer için x, y, z eksenlerinde etkileşim enerjisi;

$$U = -\frac{M_u^2}{r^3} (2\cos\alpha_u^z \cos\alpha_v^z - \cos\alpha_u^x \cos\alpha_v^x - \cos\alpha_u^y \cos\alpha_v^y) \quad 1.14$$

şeklinde dir. Burada M_u serbest bir moleküldeki geçiş momentini göstermekte olup $\cos\alpha_u^z$, $\cos\alpha_u^x$ ve $\cos\alpha_u^y$ ise u molekülü için M_u geçiş momentinin x, y, z eksenleri ile yaptığı açının kosinüsünü temsil eder.

Dimerin durağan eksiton halleri ile temel hal arasındaki elektrik dipol operatörünün matrix elementlerinin değerlendirilmesiyle seçim kuralı açıklanabilir. Dimerin geçiş moment vektörü;

$$M^I = \iint \Psi(\mu_u + \mu_v) \Psi_I d\tau_u d\tau_v \quad 1.15$$

$$M^{II} = \iint \Psi(\mu_u + \mu_v) \Psi_{II} d\tau_u d\tau_v$$

şeklindedir. Burada μ_u ve μ_v ; u ve v moleküllerinin moleküler elektronik koordinatlarına karşılık gelen elektrik dipol moment operatörleridir. Buradan iki geçiş momenti,

$$M^{II} = \frac{1}{\sqrt{2}} \iint \phi_u \phi_v (\mu_u + \mu_v) (\phi_u \phi_v^* \pm \phi_u^* \phi_v) d\tau_u d\tau_v \quad 1.16$$

şeklinde yazılabilir. Molekül içi hal dalga fonksiyonlarının ortogonal ve normalize özelliklerinden faydalanarak

$$M^I = \frac{1}{\sqrt{2}} \int \phi_v \mu_v \phi_v^* d\tau_v + \frac{1}{\sqrt{2}} \int \phi_u \mu_u \phi_u^* d\tau_u \quad 1.17$$

veya

$$M^I = \frac{1}{\sqrt{2}} (M_v + M_u) \quad 1.18$$

olur. Benzer şekilde,

$$M^{II} = \frac{1}{\sqrt{2}} (M_v - M_u) \quad 1.19$$

denklemleri yazılabilir. Bu yüzden paralel dimer için (şekil 1.12) durağan eksiton hallerine karşılık gelen geçiş momentleri,

$$M^I = \frac{1}{\sqrt{2}} (M_v - M_v) = 0 \quad 1.20$$

$$M^{II} = \frac{1}{\sqrt{2}} (M_v + M_v) = \sqrt{2} M_v \quad 1.21$$

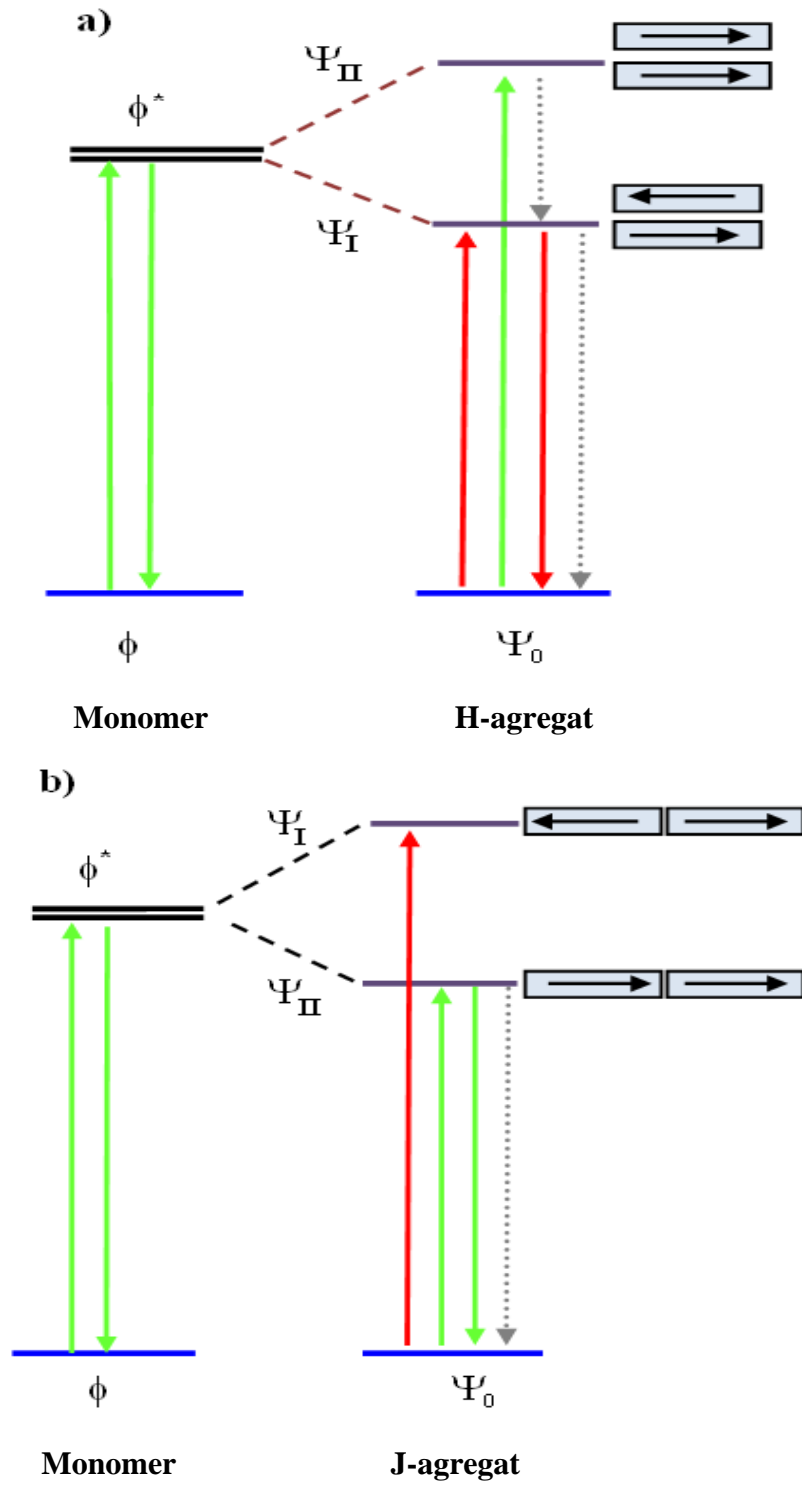
şeklinde olur. Böylece paralel dimer için geçiş momentleri, her molekül için geçiş momentlerinin birbirlerine göre yönelimleri denklem 1.20 ve 1.21 ile verilmiştir. Bu eşitliklere göre, paralel dimerdeki Ψ ve Ψ_I singlet enerji seviyeleri arasındaki elektrik dipol geçişleri için osilatör gücü sıfırdır. Fakat Ψ ve Ψ_{II} singlet enerji seviyeleri arasındaki geçişler her bir monomerin şiddetinde herhangi bir değişiklik olmadığından

sıfır değildir ($\sqrt{2}M_v$). Paralel bir dimerdeki monomerlerin birbirlerine göre yönelimine bağlı olarak değişen bu matematiksel durum seçim kurallarını belirler. Buna göre, M^I ile gösterilen durum geçişin yasaklı olduğunu, M^{II} ile gösterilen durum ise izinli geçişleri göstermektedir.

Agregat molekülleri arasındaki etkileşimi açıklayacak en basit model, moleküler eksiton teorisiidir. Bu teoriye göre iki dipol arasındaki dipol-dipol etkileşmesi monomer bandına göre aşağıda veya yukarıda yer alan eksiton bantlarının oluşmasına neden olduğu önceki bölümlerde belirtilmiştir. Bu tür etkileşmelerin neden olduğu enerjideki değişiklik veya başka bir deyişle agregatlardaki spektral kaymalara neden olan enerji,

$$U = 2 \left(1 - \frac{1}{N} \right) \frac{M^2}{r^3} (1 - 3 \cos^2 \alpha) \quad 1.22$$

denklemleri ile de verilir. Burada M monomerin geçiş dipol momenti, N agregattaki monomer sayısı, α agregattaki bir molekülün geçiş dipol moment ile agregatın uzun eksenine arasındaki açı, r agregattaki moleküller arası mesafe (monomerlerin dipol momentlerinin merkezleri arasındaki uzaklık) ve h ise Planck sabitidir. α açısına bağlı olarak agregattaki monomerlerin oluşturduğu geometri belirlenir. Denklem 1.22'ye göre, $0^\circ < \alpha < 54.7^\circ$ olduğu durumda eksiton bandı monomere göre daha aşağıda (düşük enerjili) yer almakta olup bu durumda oluşan dimer, J-agregat olarak adlandırılır. $54.7^\circ < \alpha < 90^\circ$ olduğu durumda ise eksiton bandı monomere göre daha üstte (yüksek enerjili) yer alır ve bu durumda oluşan dimer, H-agregat olarak adlandırılır. Bu nedenle α açısı agregat yapılar için belirleyici bir parametredir. Sınır açı değerinin $\alpha=54.7^\circ$ olduğu durumda gözlenecek kayma hemen hemen sıfıra yakın olur ve bu durumda molekül sayısı ile dipol moment vektörü birbirinden bağımsızdır. Bu durumda oluşan agregatlar I-agregat olarak isimlendirilmektedir. Bazı kaynaklarda I-agregatın sınır açı değeri 54.7° ile 60° arasında verilmektedir. Sınır açı değerinin $\alpha=0^\circ$ olduğu durumda agregattaki monomerlerin head to tail yapıda olduğu, $\alpha=90^\circ$ olduğu durumda ise kart destesi şeklinde (deck of cards) olan H-agregat yapıda olduğu belirtilmiştir. Moleküler agregatların (H ve J-agregat) floresans özellikleri ve seçim kuralları Şekil 1.14'de verilen diyagrama göre tartışılabilir.



Şekil 1.15. Moleküler agregatların enerji diyagramları

- * — fotofiziksel olarak izinli geçişler — fotofiziksel olarak izinsiz geçişler
 ışımasız geçişler

Şekil 1.14'de gösterildiği gibi moleküler agregatlarda uyarılmış halin farklı enerji seviyelerine yarılması, agregatta'ki monomer molekülleri arasındaki dipol-dipol etkileşmesinin bir sonucudur.

H-agregatın enerji diyagramı Şekil 1.14.a'da gösterilmektedir. H-agregatın uyarılmış hali Ψ_I ve Ψ_{II} enerji seviyelerine yarılmıştır. Ψ_{II} seviyesinin enerjisi Ψ_I seviyesinin enerjisinden daha yüksektir. Ayrıca Ψ_{II} enerji seviyesi monomerin uyarılmış halinin enerji seviyesinden daha yüksek enerjiye sahiptir. H-agregatın uyarılmış enerji seviyesindeki geçiş dipol momentlerine bakıldığında Ψ_I enerji seviyesindeki geçiş dipol momentleri asimetrikdir. Bunun sonucu olarak geçiş dipol momentlerindeki değişim sıfırdır (Denklem 1.20). Bundan dolayı temel halden bu enerji seviyesine elektronik geçişler, dipol momentlerindeki değişimin sıfıra eşit olmasından dolayı gerçekleşmez.

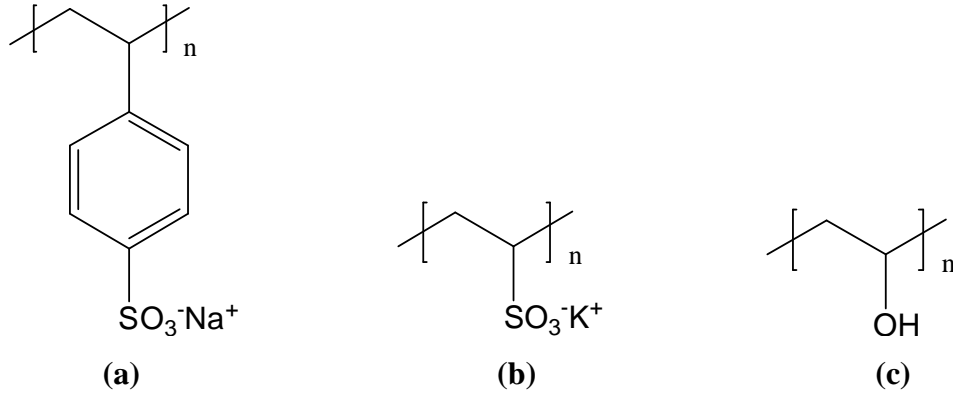
Bu durum H-agregatlarda $\Psi_0 \rightarrow \Psi_I$ elektronik geçişlerinin yasaklı olduğunu gösterir. $\Psi_0 \rightarrow \Psi_{II}$ elektronik geçişleri, $\Psi_0 \rightarrow \Psi_I$ elektronik geçişlerinin aksine fotofiziksel olarak izinli geçişlerdir. H-agregatta Ψ_{II} enerji seviyesindeki geçiş dipol momentleri simetrikdir. Yani dimerdeki her bir monomerin dipol momentinin şiddeti değişmiyor ve bunun sonucu olarak geçiş dipol momentlerindeki değişimi sıfırdan büyük oluyor (Denklem 1.21). Bu yüzden singlet temel halden Ψ_{II} seviyesi arasında bir absorpsiyon gerçekleşir. Gerçekleşen absorpsiyonun spektrumu (H-agregat için), monomerin absorpsiyon spektrumuna kıyasla daha kısa dalgaboylu bölgede görülecektir. Bunun nedeni yukarıda belirttiğimiz gibi H-agregatın elektronik geçişler için izinli olan uyarılmış halinin enerjisi, monomerin uyarılmış halinin enerjisinden daha büyük olmasından kaynaklanır. Daha sonra agregat molekülü enerjisinin bir kısmını relaksasyon prosesiyle kaybeder ve Ψ_I elektronik enerji seviyesine gelir. Bu durum Kasha kuralına göre; uyarılmış halden temel hale elektronik geçişler, uyarılmış halin en düşük titreşim enerji seviyesinden gerçekleşir şeklinde açıklanabilir. Ψ_I enerji seviyesinden temel hale olan elektronik geçişler yasaklı olduğundan agregat molekülü ışımaz prosesle temel hale döner. Bu nedenle H-agregatların floresans özellikleri yoktur.

Şekil 1.14.b'de J agregat yapıya sahip moleküler agregatın elektronik enerji seviyeleri gösterilmektedir. J-agregatlarında H-agregatda olduğu gibi uyarılmış enerji seviyesi farklı iki enerji seviyesine yarılmıştır. H-agregat'tan farklı olarak Ψ_{II} ve Ψ_I enerji seviyelerinin konumları farklıdır. Burada Ψ_{II} enerji seviyesi, Ψ_I enerji seviyesinden daha düşük enerjilidir. Paralel yapıyı açıklarken bahsetmiş olduğumuz nedenlerden dolayı J agregat'ta da elektronik geçişler $\Psi_0 \rightarrow \Psi_{II}$ şeklinde olacaktır. J-agregatlarda da $\Psi_0 \rightarrow \Psi_I$ elektronik geçişleri yasaklıdır. Ayrıca J-agregatın Ψ_{II} enerji seviyesinin enerjisi monomerin uyarılmış elektronik enerji seviyesinden daha düşük enerjilidir. Bu geçişin enerjisi monomere göre daha düşük olduğundan, absorpsiyon spektrumu daha uzun dalga boylu bölgede görülür. Agregat molekülü enerjisini ışığa yaparak veya ışısız bir prosesle kaybederek temel hale geçer. Genelde bu tür agregatlar ışığa yaparak temel hale döner. Bu da J-agregatın floresans özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Daha önceki bölümlerde spektral özellikleri açıklanan H ve J-agregatlar, dye bileşiklerinin kendi aralarındaki etkileşmesi sonucu oluşabileceği gibi polielektrolit, misel, ters misel ve kolloidal sistemlerle olan etkileşmeleri sonucu da oluşabilmektedir. Özellikle polielektrolit sistemler, elektrostatik çekimlere yol açarak dye monomerlerinin ortamda geometrik dizilişlerinde bir kalıp görevi görürler. Bu nedenle yapacağımız tez çalışması kapsamında pyronin bileşiklerinin ince film yapılarının oluşturulmasında polielektrolitler de kullanılacaktır.

Polielektrolit sistemlerin pozitif ve negatif yüklü dye bileşiklerine uyguladığı elektrostatik etki, dye bileşiklerinin agregasyon proseslerinde oldukça etkilidir. Polielektrolit zincirlerinin etrafındaki elektrostatik alan, organik ve inorganik moleküllerin çoğunun bu elektrostatik alanla etkileşimine neden olmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı polielektrolitler, mineral toplanması, kağıt üretimi ve atık su arıtımı gibi değişik alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Polielektrolitler çözelti ortamından karşıt yüklü yüzeylere adsorbe edilebilirler ve bu yöntemle özel amaçlara uygun ince filmler hazırlanabilir. Yüzeylerde polianyon ve polikasyonların tabakalar şeklinde ardarda kolaylıkla adsorbe edilebilmesi, bu şekilde oluşturulmuş polielektrolit kompleksleri üzerinde araştırma çalışmalarını hızla artırmıştır. Çözülebilir

küresel kalıpların kullanımı, kapsül şeklinde polielektrolitlerin hazırlanmasına imkan sağlamış ve bu tür kapsüller, ilaç sanayisinde, kristal büyümesinin kontrolünde ve ayrık bölmeli sistemlerin büyütülmesinde kullanım alanı bulmasına neden olmuştur. Polielektrolitler ile dye bileşiklerinin etkileşmesi, absorpsiyon ve floresans spektroskopisi tekniği ile incelenebilir. Polielektrolit-dye etkileşiminde stokiyometri ve bağlanma, hem dye bileşiğinin hem de polielektrolitin yapısına bağlı olup, genel bir kuralı yoktur. Çalışmalarımızda kullanılan, negatif yüklü ve sentetik polielektrolitlerden polisitren sülfonat, polivinil sülfat ve içerdiği OH grubundan dolayı suda hidrojen bağları yaparak çözünebilir polivinil alkolün kimyasal yapısı Şekil 1.15 de verilmiştir.

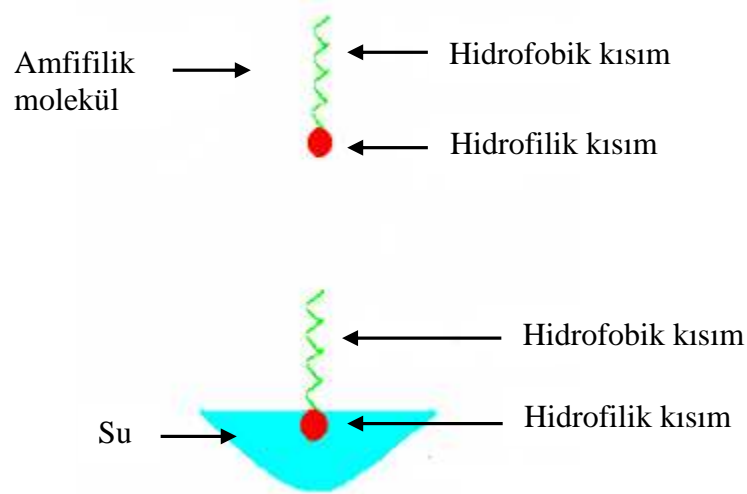


Şekil 1.15. (a) Polisitren sülfonat'ın (b) Polivinil sülfat'ın (c) Polivinil alkol'ün kimyasal yapısı

Şekil 1.15'de kimyasal yapıları verilen polielektrolitlerle birlikte hem sulu ortamda hem de katı yüzeylerde farklı dye bileşiklerinin agregasyon prosesleri sıklıkla incelenmiştir. Dye bileşiklerin fotofiziksel özelliklerinin polielektrolitin yapısına bağlı olarak değiştiği belirlenmiştir.

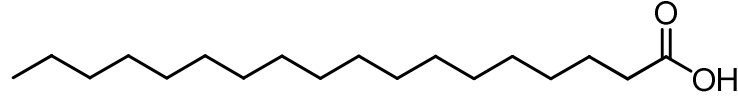
Bu tez çalışması kapsamında Langmuir-Blodgett film hazırlamada kullanılacak katkılayıcı maddeler amfifilik moleküllerdir. Amfifilik moleküller sahip oldukları hem hidrofilik hem de hidrofobik kısımlarından dolayı önemli bir grubu oluşturmaktadırlar. Hidrofob kısım "suyu sevmeyen" genelde uzun karbon zincirlerinden oluşmaktadır. Hidrofilik kısım ise suyu seven yani suda çözünebilir karakterdedir. Amfifilik

moleküller bu özelliklerinden dolayı su yüzeyinde, hidrofilik kısımları suya doğru, hidrofobik kısımları ise yukarıda kalacak şekilde düzenlenirler. Bu durum Şekil 1.16'da şematize edilmiştir.



Şekil 1.16. Amfifilik bir molekülün su yüzeyinde düzenlenmesi

Bu tür amfifilik moleküllere verilebilecek en iyi örnek yağ asidi olan stearik asittir. 18 karbonlu olan stearik asit Langmuir-Blodgett tekniği kullanılarak yapılan ince film çalışmalarında sıklıkla kullanılmaktadır. Langmuir-Blodgett film çalışmalarında kullanılan amfifilik moleküllerin hidrokarbon zincir sayısı 16 karbon veya daha fazla olması, elde edilecek filmin kalitesini artıracığından stearik asit bu tür çalışmalarda vazgeçilmez bir madde olmuştur. Ayrıca stearik asit çoğu amfifilik olmayan yani suda çözünmeyen veya suda kolaylıkla çözünen organik bileşiklerin (özellikle dye bileşiklerinin) tek tabaka ince filmlerin hazırlanmasında sıklıkla kullanılmaktadır. Tek tabaka oluşturma şansı bulunmayan ve amfifilik olmayan moleküller, stearik asit gibi amfifilik moleküller yardımıyla (karışım şeklinde) tek tabaka filmleri hazırlanabilmektedir. Karışık tek tabakalar oluşturulurken kullanılan stearik asitin kimyasal yapısı Şekil 1.17'de verilmiştir.



Şekil 1.17. Stearik asit'in kimyasal yapısı

Bu tez çalışmasında, pyronin bileşiklerinin farklı optik özelliğe sahip ince film yapılarını cam substrat yüzeyinde oluşturuldu ve spektroskopik tekniklerle optik özellikleri incelendi. Doktora tez çalışmasının bir kısmı PyB ve PyY bileşiklerinin çeşitli polielektrolit sistemlerle birlikte (polisitren sülfonat, polivinil alkol ve polivinil sülfat) film yapıları, farklı film hazırlama teknikleri kullanılarak (daldırarak kaplama, spin kaplama ve çözücü buharlaştırma) oluşturulmuştur. Bu filmlerin optik özellikleri absorpsiyon spektroskopisi, dalga boyuna bağlı floresans spektroskopisi ve zamana bağlı floresans spektroskopisi teknikleriyle incelendi. Diğer kısımda ise, suda çözünebilen ve tek başlarına Langmuir–Blodgett (LB) film oluşturma özellikleri olmayan pyronin bileşiklerin, amfifilik stearik asit molekülleri ile birlikte LB filmleri hava-su ara yüzeyinde oluşturuldu ve cam substrat yüzeyine tek veya çoklu tabakalar şeklinde transfer edilmesi ile film yapıları oluşturuldu. Buna ilaveten belirli konsantrasyonda pyronin içeren alt faz yüzeyinde stearik asit tek tabakalarının zamana bağlı olarak oluşturulması ve cam substrat yüzeyine transfer edilmesi ile film yapıları hazırlandı. Ayrıca hava-su ara yüzeyinde oluşturulan ve cam yüzeyine transfer edilen stearik asitin cam yüzeyine transfer edilen tek tabaka Y-tipi Langmuir-Blodgett film yüzeyine belli konsantrasyonda pyronin bileşiklerini çözelti ortamından zaman bağlı olarak bu film yüzeyine adsorpsiyonunun absorpsiyon spektroskopisi tekniğiyle incelendi. Langmuir-Blodgett tekniği kullanılarak hazırlanan filmlerin optik özellikleri absorpsiyon ve floresans spektroskopisi teknikleri kullanılarak incelendi. Hazırlanan spin-coating ve Langmuir-Blodgett filmlerin yüzey özellikleri AFM (atomik kuvvet mikroskop) yardımıyla incelendi.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

TPPS (tetrakis-4-sulfonatophenyl-porphine) diasidik formunun agregatları asidik çözeltide oluşturularak hidrofilik mika yüzeyine, hidrofobik polisitren ve grafit yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan bu filmlerin yüzey morfolojisi atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ile belirlenmiştir. AFM görüntüleri agregatların 3.8 nm yarıçapın da ve 0.77 nm uzunluğunda olan çubuk şeklinde olduğunu ve bu çubuksu yapıların bir arada toplandığını göstermektedir. Agregatlar aynı büyüklük ve şekilde kullanılan bütün substratların yüzeyinde oluşturulmuş ve AFM görüntülerinden farklı hidrofobik güce sahip bu substratların agregat oluşumu üzerine herhangi bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Ayrıca agregat oluşumu üzerine tuz etkisi de incelenmiş olup, oluşan agregat yapıların bundan etkilenmediği rapor edilmiştir. Spektroskopik ölçümler agregatların çözelti ortamında oluşumu başlangıçta yavaş, daha sonraları hızlı olduğu rapor edilmiştir (Schwab *et al.* 2003).

C₁₆H₃₃-PDCNT (4-[5-(dicyanomethanido)-thien-2-yl]-N-(n-hexadecyl) pyridinium) dye bileşiğinin agregasyonu, Langmuir-Blodgett (LB) film tekniği kullanılarak quartz yüzeyinde ince filmleri oluşturularak incelenmiştir. Bu bileşiğin katı yüzeyde oluşan H-agregat formu, UV-Vis. Spektroskopi tekniği ve AFM kullanılarak karakterize edilmiştir. Yapılan spektroskopik ölçümlerde bu bileşiğin metanol içerisinde alınan spektrumuna kıyasla (monomer absorpsiyon spektrumu) oluşan katı filmin absorpsiyon spektrumunun 120 nm kısa dalgaboylu bölgeye kaydığı belirlenmiştir. Ayrıca bu bandın keskin ve şiddetli olduğu rapor edilmiştir. Bu çalışmada ölçümlerin hepsi 291 K de gerçekleştirilmiştir. Yapılan AFM çalışması, oluşan H-agregat yapıların homojen olmamak kaydıyla iplikçi şeklinde olduğunu ortaya koymaktadır (Ricceri *et al.* 1999).

Sulu ortamda J-agregat oluşturduğu bilinen 1,1-dietil-2-2-siyan (PIC) dye bileşiğinin polielektrolit polisitren sülfonat (PSS) ile katı yüzeylerde etkileşimi absorpsiyon ve floresans spektroskopi tekniği kullanılarak incelenmiştir. Belirli P(polimer)/D(dye bileşiği) oranlarındaki polimer-dye bileşiği karışımının spin-coating tekniği kullanılarak

mika yüzeyinde ince filmleri oluşturulmuş olup absorpsiyon ve emisyon spektrumları alınmıştır. İlave edilen polielektrolitin miktarına bağlı olarak üç farklı durumun ortaya çıktığı belirtilmiştir. Aşırı PIC bileşiği varlığında, PIC monomerleri ile dengede olan 565 nm de absorpsiyon bandına sahip ve floresans özelliği olmayan PIC agregat formu arasında bir denge söz konusu olduğu rapor edilmiştir. PSS miktarı artırıldığında, polielektrolit PSS omurgası üzerinde 572 nm'de keskin bir absorpsiyon bandı ve 577 nm de güçlü emisyon bandının varlığı ile karakterize edilen PIC bileşiğinin J-agregat formunun oluştuğu belirtilmiştir. Aşırı PSS ilavesinde, monomer haldeki PIC moleküllerinin birbirinden bağımsız olarak polielektrolit zinciri üzerinde adsorplan dığı gözlenmiştir (Peyratout *et al.*2001).

Spin-coating metoduyla mika yüzeyinde oluşturulan PIC dye bileşiğinin J-agregat filmlerinin yüzey morfolojisi üzerine, nemin etkisi absorpsiyon spektroskopisi, floresans mikroskop'u ve AFM teknikleri kullanılarak incelenmiştir. PIC filmleri neme maruz bırakıldığında mika yüzeyindeki PIC moleküllerinin hareketli doğasından dolayı J-agregat morfolojisinin fiziksel değişmeye uğradığı belirtilmiştir. Kuru şartlar altında, PIC J-agregatlarının çoğunun mika yüzeyinde birbirinden ayrıldığı, ancak çok miktarda nemle (%32) muamele edildiğinde emisyon özelliği olmayan agregatlarla birlikte, morfolojisi bir dal veya düzensiz bir yaprak şeklinde olan J-agregat adacıkları oluştuğu belirtilmiştir. Bu J-agregat adacıklarının, nem miktarı yaklaşık %65'e çıkartıldığında büyüdüğü gözlenmiştir. Nemli çevre şartları altında, mika yüzeyinde PIC moleküllerinin hareketli olması, yüzeydeki hidrofilik küçük kristaller arasındaki su moleküllerinin kapiler bir şekilde birikmesiyle açıklanmıştır (Yao *et al.* 2004).

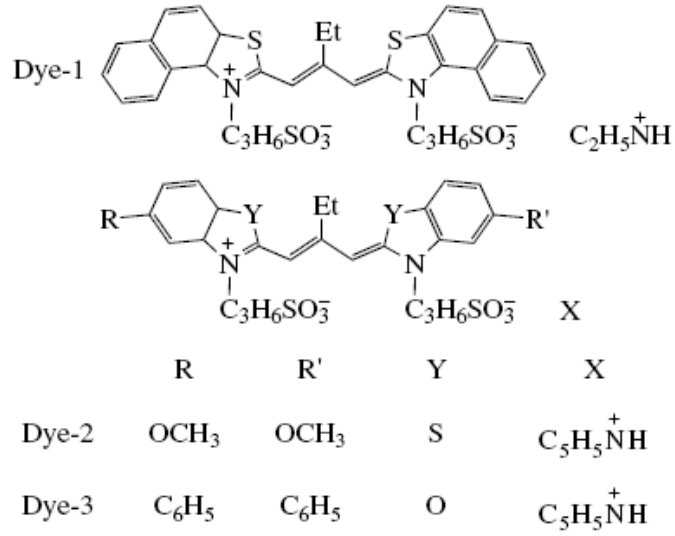
Bir diğer çalışmada pseudoisocyanine (PIC) dye bileşiğinin PVS (polivinil sulfat), PVA (polivinil alkol) ve PS (polistiren) matrikslerindeki J-agregat formunun ince filmleri spektroskopik tekniklerle incelenmiştir. Üç farklı polimerde farklı agregasyon mekanizmalarına rağmen reflektans görüntüleri, yapıların benzer olduğunu ortaya koymaktadır. PVS polimerinin J-agregat formunun oluşumunda daha etkin olduğu belirtilmiş olup, PIC konsantrasyonu 0.45 mM olduğu anda J-agregat formunun oluştuğu kaydedilmiştir. Diğer polimerlerde ise PIC konsantrasyonu PVA içinde 6.1

mM ve PS içinde 1.0 mM'a ulaştığında J-agregat yapının oluştuğu rapor edilmiştir. Her bir polimerdeki J-agregat yapıların yüksek yansıma özelliğine sahip küçük tel parçacıkları halinde olduğu belirtilmiştir (Vacha *et. al.* 2002).

Polimetin dye tuzlarının ince film tabakaları spin-coating prosesiyle hazırlanmıştır. Dye moleküllerinin agregasyon eğilimlerine bağlı olarak dört farklı tabaka tipinin oluştuğu rapor edilmiştir. Bunlar çoklu kristal şeklinde olanlar, rastgele dağılmış moleküller, rastgele dağılmış J-agregatlar ve geniş bir sıklarda yönelmiş J-agregatlardan oluşmuş tabakalardır. Dye bileşiklerinin katı yüzeylerde kristalleri elde edilmiş ve absorpsiyon spektrumları kaydedilmiştir. Aynı bileşiğin tek kristali için elde edilen yapısal ve spektroskopik veriler birbiriyle mukayese edilmiş ve buna bağlı olarak oluşan tabakaların yapısı ve kristal tabakalarla ilgili sonuçlar değerlendirilmiştir. Kristal tabaka üzerine çekirdekleşme, tabaka kalınlığı, nem, sıcaklık ve ortak iyon etkisi değerlendirilmiş olup oluşan kristal üzerine sıcaklığın, ortak iyon ve nemin etkili olduğu belirtilmiştir (Dahne 1995).

TTPC (1,1,3,3-tetraetil-5,5,6,6-tetraklor benzimid karbosiyanın) J-agregat formları spin-coating tekniği kullanılarak mika yüzeyine adsorbe edilmiş ve oluşan filmin yüzey morfolojisi AFM ile incelenmiştir. Bu bileşiğin J-agregat formunun sulu ortamda oluştuğu belirtilmiştir. Mika yüzeyinde oluşturulan filmin AFM görüntülerinden tek bir J-agregat'ın kapladığı alan 2 nm yüksekliğinde ve ortalama 100 nm yarıçapında olduğu belirtilmiştir. Bu yapı içerisinde yaklaşık 10^4 tane TTPC molekülünün olduğu tahmin edilmiştir. Yine AFM görüntülerinden oluşan J-agregat yapının mika yüzeyinde homojen olarak küçük diskler şeklinde oluştuğu rapor edilmiştir (Özçelik *at el.* 2004).

Dye 1, Dye 2 ve Dye 3 bileşiklerinin J-agregat oluşturabilme özelliği PVA (polivinil alkol) ve PVP (polivinil prolidin) filmlerinde, PVA ve PVP çözeltilerinde ve su içerisinde incelenmiştir. Bu bileşikler aşağıda verilmiştir.



Su içerisinde Dye 2 bileşiği sadece dimer formu oluşturmasına rağmen Dye 1 ve 3 bileşiklerinin J-agregat ve dimer oluşturdukları belirtilmiştir. Sulu ortama PVA ilavesi Dye 1, 2 ve 3 bileşiklerinin dimer formunu ve Dye 1 ve 3 bileşiklerinin J-agregat agregasyonlarını bozulmasına neden olduğu belirtilmiştir. PVA'nın aksine PVP sulu ortamda Dye 1 bileşiğinin J-agregat formunun (dye bileşiği ve polimer arasındaki orana bağlı olarak) oluşumunu sağlamaktadır. Dye 1 bileşiğinin J-agregat formu sadece PVP filmlerinde oluşturulabilmesine rağmen, hem Dye 1 hem de Dye 3 bileşiklerinin J-agregasyonun PVP filmlerinde gerçekleştirildiği rapor edilmiştir. Sulu çözeltilerde Dye 1 bileşiğinin J-agregatlarının elektromanyetik radyasyona karşı sağlamlığı elektromanyetik radyasyonunun spektral bölgesine ve atmosferik oksijenin varlığına bağlı olduğu belirtilmiştir (Zakharova *et al.* 2003).

Porphyrin ince filmleri bu bileşiğin H-agregat formunun gözlemlendiği asidik çözeltilerden yola çıkarak mika yüzeylerinde de oluşturulmuştur. Bu filmlerin spektroskopik ve yüzey özellikleri NSOM (Scanning Near-Field Optical Microscopy) ile incelenmiş olup bu bileşiğin mika yüzeyinde de H-agregat yapısını oluşturduğu belirtilmiştir. HCl kullanılarak oluşturulan asidik çözeltide gözlenen H-agregat yapınının, H₂SO₄ ve HNO₃ asitleri kullanıldığında oluşmadığı ve bunun nedeninin de ortak iyon etkisi olduğu rapor edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre asidik ortamda oluşturulan H-agregat yapınının ince

tabakalar halinde ince bir film olarak gerçekleştirildiği optik ve yapısal özelliklerini kaybetmediği belirtilmiştir (Nagahara *et al.* 2005).

PVS ince film matrislerinde hazırlanan PIC dye bileşiğinin J-agregatları spektroskopik ve mikroskopik olarak incelenmiştir. Absorpsiyon spektrumunda dalga boyu 572nm'de olan J-bandı gözlenmiştir. Mikroskop görüntülerinden, oluşan J-agregat yapının ipliksi bir görünümde olduğu belirtilmiştir. Reflektans spektrumları oldukça geniş ve bu spektrumlarda bir yarımla söz konusu iken, floresans spektrumlarında bir yarımla olmadığı belirtilmiştir. Mikroskop görüntülerinin numuneden numuneye değiştiği belirtilmiş olup spektrumların hemen hemen aynı kaldığı gözlenmiştir (Tani *et al.* 2004).

Çeşitli Rhodamin dye bileşikleriyle FH (fluorohectorite) ve Sap (saponite) silikatlarıyla oluşturulan dye filmleri, polarize UV-Vis. spektroskopi ve X-ray spektroskopi tekniğiyle incelenmiştir. Moleküldeki hidrofobik grupların yanı sıra asidik grupların bulunması dye bileşiklerinin yüksek yük yoğunluğuna sahip FH yüzeyine adsorbe edilemediğini göstermiştir. Adsorbe olan dye bileşikleriyle oluşturulan filmler hem monomer hem de H-agregat oluşturan molekülleri içermektedir. H-agregat oluşturan moleküllerin yönlendirilmesinde amino gruplarının önemli bir etkisinin olduğu belirtilmiştir. Amino gruplarının negatif yüklü silikon yüzeylerle elektrostatik etkileşmesinin sonucu olarak H-agregat yapıyı oluşturacak şekilde uygun yönlendiği belirtilmiştir. X-ray spektrumlarıyla monomer olarak film yüzeyinde bulunan dye bileşikleriyle H-agregat formlarının absorpsiyon spektrumlarında olduğu gibi bir birinden ayrılamadığı elde edilen tek bir pikle belirlenmiştir (Bujdak and Iyi 2005).

Tabakalar halindeki saponit ve fluorohectorit dispersiyonlarında altı farklı Rhodamin dye (rhodamin 560, B, 3B, 19, 6G, 123) bileşiklerinin moleküler agregasyonu görünür bölge spektroskopisi tekniğiyle incelenmiştir. Dye moleküllerinin agregasyonu hem dye moleküllerinin hem de silikatların özelliklerine bağlı olarak değiştiği belirtilmiştir. Silikat tabakasının yükü katyonik dye bileşikleri olarak hidrofillerin moleküler agregasyonunu artırdığı belirtilmiştir. Dye bileşiklerinin sahip olduğu karboksilik asit

gruplarının varlığı yüksek yük yoğunluğuna sahip florahektorit yüzeyinde olabilecek dye agregasyonunu engellediği rapor edilmiştir. Agregasyonun çok az ya da hiç olmama durumu spektroskopik olarak belirlenebileceği bildirilmiştir. Dye bileşiklerinin silikat yüzeyinde güçlü bir şekilde bir araya gelmesi, temel olarak agregasyonla ilgili olarak dye bileşiklerinin absorpsiyon spektrumlarında kayda değer değişikliklere neden olmaktadır. Dye çözeltisinin silikat dispersiyonu ile karıştırılmasından sonra ilk olarak oluşan dye kümelerinin sitabil olmadığı belirtilmiştir. Dye bileşiklerinin moleküler kümelerinin parçalanması ve yeni türlerin oluşması ya da yeni düzenlenme ile moleküler agregatların oluşması farklı zamanlarda alınan spektrumlarla incelenmiştir. Dye bileşiklerinin agregasyonu çözelti ortamındaki silikat tanecikleri yüzeyinde olması durumunun aynı silikatlardan oluşan katı yüzeylerde oluşmasından daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Reaksiyonun takip ettiği yolun sadece dye moleküllerinin yapısına ve özelliklerine bağlı olmayıp aynı zamanda silikat substratlara bağlı olduğu sonucuna varılmıştır. Ayrıca silikat substrat yüzeylerinde oluşan nanoboyutta bu moleküler kümeleşmeleri izleyebilmek ve belli temel kurallar içerisinde anlamak uygulamaya yönelik yeni olanaklar sağlamaktadır (Bujdak and Iyi 2006).

Siyan bileşiklerinin moleküler düzenlenmesi ve mezoskopik morfolojisinin kontrol etmenin, optik özellikleri kontrol edilebilen cihazların hazırlanmasında ilk adımı oluşturacağı belirtilmiştir. Bu çalışmada TTCB (tetraklorobenzimidazol-karbosiyanin) molekülünün PVA (polivinil alkol) ile birlikte dikey spin-coating (VSCM) tekniğine göre ince filmleri oluşturulmuş ve bu filmlerde oluşan agregat yapıların eksiton bölgeleri ve moleküler yönlenmelerinin değerlendirilmesi amacıyla polarizasyona bağlı absorpsiyon spektrumları alınmıştır. Bu spektrumlar, polarizasyon açısı 0 ile 180° arasında farklı 11 pozisyonda değiştirilerek alınmıştır. Alınan spektrumlardan monomer türlerinin spektrumlarının isotropik olduğu belirtilmiş olup monomer türlerinin maksimum absorbans gösterdiği dalga boyunun 514 nm, 480 nm de ise titreşim bantlarının olduğu belirtilmiştir. Bu bileşiğin H-agregat bandı 505 nm ve J-agregat bandı 594 nm'de gözlenmiştir. Elde edilen bulguların değerlendirilmesi neticesinde oluşan J-agregatın balıksırtı (herringbone) gibi bir düzende olduğu belirtilmiştir. Bu yapıyı oluşturmak için lineer iki J-agregatın yan yana geldiği belirtilmiştir. H ve J-

agregattaki eksiton yarılmalarının Davydov tipi bir yarıma olduğu belirtilmiştir. Davydov yarılmasıdaki geniş bant aralığı, monomerik türlerin ve zayıf bir şekilde bağlanan zincirlerin eksiton bantlarıyla bu durum desteklenmektedir. H ve J-agregatın absorpsiyon şiddetleri polarizasyon açısına bağlı olarak grafik edilmiş ve bu açının yaklaşık 80° olduğu durumda H-agregatın minimum şiddete sahip olduğu buna karşın J-agregatın ise yaklaşık olarak maksimum şiddete sahip olduğu belirtilmiştir (Özçelik ve Gülen 2008).

Düşey spin-coating tekniğine göre polimer matriksleri içinde J agregatlar sentezlenmiştir. PIC-Br (Pesudoisocyanin-Br) bileşiğinin J agregatların lineer dikroik absorpsiyon spektrumları 5 K'de alınmıştır. Hazırlama şartlarına bağlı olarak J agregat absorpsiyon bandının dikroik oranı 5'den 10'a kadar değişmektedir. J bandının dikroik spektrumlarının doğru ölçülmesi birbirine dik geçiş dipol momentleriyle iki banttan oluşmaktadır. Bu filmlerin oda şartlarında bile dayanıklı olması nonlinear optik cihazlarda kullanılması yönünde büyük avantaj sağlamaktadır. Burada 40 mg PVA 100 °C de 2 ml destile suda çözülerek daha sonra 130 °C'ye ısıtılmıştır. Çözeltinin vizkositesinin yüksek olmasının filmin kalitesini düşürdüğü belirtilmiştir. J bandı 570 nm de gözlenmiş olup 5 K'de bu pikin FWHM değeri 100 cm^{-1} iken oda şartlarında bu değer 180 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Ayrıca PVA matriksinde hazırlanan J agregat bandının PMMA, polivinilkarbazol ve polietilen glikol çözeltilerindekine göre daha dar olduğu belirtilmiştir. Normal spin-coating tekniğine göre hazırlanan filmlerde dönme eksenini boyunca lineer dikroisim'in oluşmadığı belirtilmiş olup iyi düzenlenmiş J agregatların düşey spin-coating tekniğiyle hazırlanabileceği belirtilmiştir. Yönlenme eksenine polarizerler yardımıyla paralel ve dik ışın gönderilerek J agregat filmin absorpsiyon spektrumları alınmıştır. Dikroisim, bu spektrumlar birbirinden çıkartılarak belirlenmiştir ($\Delta A = A_{\parallel} - A_{\perp}$). J bandı pozitif dikroisim gösterirken 498 (dimer) ve 534 nm de bantlar ise negatif dikroisme sahiptir. Dik polarizasyonda J bandının şiddeti diğer bantlara nazaran daha azdır. 530 nm'de monomer bandı olduğu kabul edilen pik dik polarizasyonda absorpsiyon spektrumunda gözlenmemiştir. Monomer absorpsiyonunun polarizasyondan bağımsız olan, 5 K'de 520 nm de ortaya çıkan ve polarizasyonla değişmeyen bu bandın monomer bandı olarak değerlendirilmiştir. J agregatın

absorpsiyon spektrumları 0-90° arasında değiştirilerek alınmıştır. Ayrıca J agregatın iki absorpsiyon bandına sahip olduğu belirtilmiştir (Misawa *et al.* 1993).

Karbosiyanin J agregatlarının kuantum verimleri sıcaklık 20-80 K arasında değiştirilerek çalışılmış olup artan sıcaklıkla kuantum verimi azalmıştır. Floresans durulmalar ve kuantum verimleri 4-140 K arasında birbirinden ölçümlerle ışımali ve ışımasız değerlerinin hesaplanmasında kullanılmıştır. J agregatın ışımali yaşam mru sıcaklık artışıyla azalmaktadır. Bu durum iki boyutlu J agregat yapının sıcaklıkla eksiton dağılımının değişmesiyle açıklanmıştır. Işımasız durulmanın sıcaklık artışıyla daha belirgin hale geldiği gözlenmiş olup bu durum self trapping ile açıklanmıştır (Kamalov *et al.*1996).

Prophine (TPPS₄) bileşişinin J agregat formu asidik ortamda oluşturularak bir slikon substrat yuzyeyine kaplanmıştır. Oluşturulan bu film AFM ile analiz edilmiştir. AFM alışmaları J agregatların yuzyeyde ince şerit şeklinde oluştuğunu göstermektedir. Her bir şerit'in 4,5x40x200 nm³ den 4,5x40x1000 nm³ kadar değiştiği belirtilmiştir. Buradan bu şeritlerin şartlara bağlı olarak en ve yuşsekliği aynı kalırken boyunun değiştiği gözlenmiştir. Bu şeritlerin bir birlerine göre uzunlamasına göre bir araya gelerek (yaklaşık 2-20 arasında) lifleri oluşturduğu belirlenmiştir. J agregatlar yaklaşık bira nm lik çalı şeklinde de oluşabilmektedir. Bu durum asidik çözeltelerde bira haftada oluşmaktadır. Silikon yuzyeyinde oluşan bu yapıların J agregat nanotüpleri olduğu sonucuna varılmıştır (Rotomskis *et al.* 2004).

Croconate dye bileşişinin uyarılmış halinin özellikleri infrared (IR) bölgesinde ışık absorplayan kümeler (light harvesting assembly) olarak kullanılabileceği incelenmiştir. Bu bileşişin monomer halinin uyarılmış enerji seviyesinin, sistemler arası geçişe maruz kalmadan doğrudan singlet temel hale geçtiği belirtilmiştir. Bu durum triplet-triplet enerji transfer metoduyla triplet hali oluşturulan bu molekülün floresans ömürleri (lifetime) llerek belirlenmiştir. Buna göre singlet uyarılmış halden temel hale dönme lifetime değeri 4-7 ns olarak belirlenirken bu bileşişin monomer halinin triplet hali oluşturulduktan sonra lifetime değeri 7,2 μs olarak belirlenmiştir. Bu sonuç monomerik

Croconate dye bileşiğinin singlet uyarılmış halden doğrudan singlet temel hale geçtiğini göstermektedir. Bu dye bileşiği şeffaf bir elektrot yüzeyinde veya nano boyutta TiO_2 yüzeyine taşındığında yaklaşık absorpsiyon band maksimumu 660 nm de olan H agregat yapısının oluştuğu belirtilmiştir. Dye agregatların uyarılmasıyla oluşan eksitonlar, TiO_2 ve SnO_2 yüzeylerinde yük ayırımına neden olduğu belirtilmiştir. Oluşturulan bu yapıların foto aktif oluşu ve fotoelektrokimyasal hücrelerde kullanıldığında anodik bir akım ürettiği belirtilmiştir. Bu çalışmada H agregat oluşturan croconate dye bileşiğinin spektroskopik ve fotoelektrokimyasal tekniklerle IR bölgesinde ışık absorplama uygulamaları için kullanılabileceği belirtilmiştir (Takechi *et al.* 2008).

Dye bileşiklerine bağlı solid-state laser osilatörlerinin geliştirilmesi amacıyla bir laser dye bileşiği olan Rhodamine 6G (R6G) bileşiğinin katyonik sürfaktan CTA^+ (cetyltrimethylammonium)/HpC montmorillonit hibrit kil ile hazırlanan ince film yapıları hesaplanmıştır. R6G/HpC filmleri, HpC filmi değişik konsantrasyonlara sahip R6G çözeltisinde daldırılarak hazırlanmıştır. 10^{-5} M'dan daha düşük konsantrasyon değerlerinde artan R6G konsantrasyonu ile adsorplanan dye moleküllerinin sayısı artmaktadır. Bu durum daldırma kabındaki dye konsantrasyonuna bağlı olarak adsorplanan molekül sayısı kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. XRD çalışması yapılmış olup R6G konsantrasyonun artışına bağlı olarak, hazırlanan hibrit ince film'e ait ana piki daha düşük difraksiyon açılara kaydığı ve bu pikin yarı yükseklikteki pik genişliğinin arttığı buna karşın şiddetine bu konsantrasyon değişikliğinin her hangi bir etkisinin olmadığı belirtilmiştir. Hazırlanan bu filmin absorpsiyon spektrumu gönderilen ışığın polarizasyonuna ve gönderme açısına (α) bağlı olarak alınmıştır. $[R6G]/[CEC(\text{katyon değiştirme kapasitesi})]=0.019$ olan ince filmin absorpsiyon spektrumu polarizasyon ve α açısı değiştikçe değiştiği belirtilmiştir (Sasai *et al.* 2004).

Bu makale stearik asit (SA) molekülleriyle bir birine bağlanmış suda çözülebilir N-cetyl-N,N,N-trimetil amonyum bromür (CTAB) molekülleri ile hava-su ara yüzeyinde oluşan kompleksinin Langmuir tek tabakasının yapısını belirtmektedir. CTAB-SA kompleksinin yapısının reaksiyon kinetiği yüzey basıncı-zaman grafiği ile incelenmiştir. Kongo kırmızısı ile katkılanmış bu kompleksin çok tabakalı LB filmleri kuartz substrat

yüzeyine başarılı bir şekilde oluşturulmuştur. Katkılanmış bu LB filmleri UV-vis absorpsiyon ve floresans spektroskopisi ile belirlenmiştir. Elde edilen spektroskopik sonuçlardan CTAB-SA kompleksiyle kongo kırmızısının LB matriksinde başarılı bir şekilde bir araya getirildiği belirlenmiştir (Biswas *et al.* 2007).

Nonamfilik chrysene bileşiğinin amfilik stearik asit (SA) ile tek ve çok tabakalı karışık (mixed) Langmuir-Blodgett (LB) filmleri cam substrat yüzeyinde hazırlanmıştır. Chrysene ile SA arasında güçlü bir itici kuvvetin var olduğu belirtilmiştir. Chrysene bileşiğinin karışık LB filminin absorpsiyon spektrumları ile bu bileşiğin çözelti ortamındaki absorpsiyon spektrumları karşılaştırılmıştır. Ayrıca chrysene bileşiğinin karışık LB filmleri ile etanol-su karışımındaki emisyon spektrumları kıyaslanmış ve benzer olduğu gözlenmiştir. Bu bileşiğin mikrokristal formunun emisyon spektrumu da diğerleri ile kıyaslanmıştır (Dutta *et al* 1994).

Hava-su ara yüzeyinde SA ve CDA (crocetindialdehyde) karışımı yüzey faz kuralı ve büyük alan kriterlerini kullanarak yüzey basıncı-alan izotermiyle incelenmiştir. Toplanabilirlik kuralından pozitif sapma ve gibbs serbest enerjisinin pozitif olması SA ve CDA arasında oldukça güçlü bir itme etkileşiminin mevcut olduğu belirtilmiştir. Bu durum CAD agregasyonunu artırmıştır. Saf haldeyken su alt fazında CDA sağlam olmayan tek tabakalar oluşturduğu belirtilmiştir. Bu işlem için yapılan çalışmada saf CDA tek tabakası sıkıştırılınca yüzey basıncının arttığı fakat sıkıştırma bir an duraksadığında basıncın hızla düştüğü ifade edilmiştir. Bu filmin katı yüzey transferi işleminde transfer oranı 0.2 gibi oldukça düşük bir değer almıştır. Bu işlemler sonucunda CDA moleküllerinin LB filmleri ancak SA ile mümkün olabildiği yapılan çalışmayla belirlenmiştir. Bu çalışmalar sonucunda elde edilen sağlam ve stabil tek tabakalar katı yüzeyine kolaylıkla ve 0.95 gibi bir transfer oranıyla aktarılmıştır. Bu tek tabakalarda saf SA için moleküler alan 0.23 nm^2 ve CDA/SA karışımı için 0.75 nm^2 olarak belirlenmiş. Tek başına hazırlanan filmlerde CDA'nın tek tabakası hazırlanan LB matriksinde, etanol-su karışımında ve çözelti ortamında absorpsiyon ve emisyon spektrumları alınmış olup LB'de ve etanol-su karışımında benzer absorpsiyon özelliğine sahip olduğu belirtilmiştir. Bu durumun CDA'nın agregat formunun oluştuğu

desteklediği belirtilmiştir. Floresans spektrumlarının kıyaslanması neticesinde CDA'nın LB matriksinde agregasyona uğradığı rapor edilmiştir (Pal *et al* 1994).

Amfifilik SA molekülleriyle amfifilik olmayan p-terphenyl (TP)'in tek ve çok tabaka filmleri LB film tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. JI-A izotermi ve space-filling modeliyle yapılan hesaplamalar dikkate alınarak moleküllerin hava-su ara yüzeyinde dik bir şekilde ve SA zincirlerin etrafında yönlendiğini belirtilmiştir. Ayrıca karışık SA/TP filmlerinde TP'nin mol kesrinin artması ile elde edilen alanın küçülmesi tek tabakada agregasyonun bir sonucu olarak belirtilmiştir. TP için LB film ve etanol-su karışımında gözlenen 1L_a ve 1L_b absorpsiyon bantları saf etanol ortamında kaybolduğu belirtilmiştir. Çözeltide, LB'de ve etanol-su ikili sistemde eksetasyon ve emisyon spektrumların kıyaslanmasıyla, LB filmde TP moleküllerinin düşük boyutlu agregatlarının oluştuğu belirlenmiştir. Alınan SEM görüntüleri ile bu durum desteklenmiştir. Dutta ve grubu tarafından yapılan bu tür çalışmalar oldukça fazladır (Dutta *et al.* 1994).

Bu çalışmada 2 boyutlu J-agregatların Langmuir-Blodget (LB) filmlerinin hazırlanması ve nonlinear optik özelliklerinin incelenmesinden bahsetmektedir. Squarylium dye bileşiğinin sıcaklığı 5 °C'de olan hava-su ara yüzeyinde oluşturulan tek tabaka LB filmler cam substrat yüzeyine başarıyla transfer edilmiştir. Hazırlanan filmlerde oluşan J-agregatın maksimumu 760 nm'de ve 780 nm'de gözlenmiştir. Squarylium (SQ33) dye bileşiğinin J-agregat formunun farklı dalga boylarında oluşması agregasyon sayısı ve moleküler yönelmeler gibi agregat yapısını etkileyen faktörlere bağlı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca LB filmlerde agregatların yapısı tek tabakanın yüzey basıncına oldukça bağlı olduğu belirlenmiştir. Saf SQ33 bileşiğinin hava-su ara yüzeyinde oluşan tek tabakası için yüzey basıncı-alan izotermi çekilmiş olup SQ33 LB tek tabakalarının yaklaşık 22 mN/m gibi düşük yüzey basınçlarında filmin çöktüğü belirtilmiştir. Buna sebep olarak SQ33 bileşiğinin sahip olduğu düşük hidrofobik özelliğe sahip propil grupları gösterilmiştir. Çekilen yüzey izotermlerinden bir SQ33 molekülü için elde edilen alan 0,60 nm² olarak belirlenmiştir. Hazırlanan filmin hemen ve yaklaşık 2 saat sonra absorbans spektrumu alınmış ve zamana bağlı olarak J-agregatın absorpsiyon

şiddetinin %50 azaldığı belirtilmiştir. Bunu önlemek için SQ33 için inert olan Cytop'un hidrofobik perfloro karbon polimeri ile LB film yüzeyi kaplanarak J-agregat stabil hale getirilmiştir. Hidrofilik cam ile hidrofobik polimer arasında kalan SQ33 J-agregat LB filmi ile polimerle kaplanmamış LB film atmosfere ve havanın nemine maruz bırakılarak sağlamlıkları incelenmiş. Yapılan ölçümler sonucunda polimerle kaplı olan filmin çok daha fazla dayanıklı olduğu diğerinin ise deforme olduğu belirtilmiştir. Oluşan J-agregat filminin yüzey morfolojisi 780 nm'de NSOM (yakın-alan taramalı optik mikroskobu) ile belirlenmiştir. LB filmlerin, rastgele polarize iki boyutlu agregat yapılardan oluştuğu belirlenmiştir. Bu filmlerin çok hızlı nonlineer optik tepkileri rezonant pump-prob ölçümleriyle belirlenmiş. Elde edilen sonuçlardan iki boyutlu SQ33 J-agregat çok iyi organize yapısının delokalize uyarılmış halinin varlığından kaynaklandığı sonucu ortaya konmuştur. Üretilen sağlam ve kati yüzeye tutturulmuş iki boyutlu tek tabakaların, yüksek hızda olan bütün optik cihazların anlaşılmasına yardımcı olacağı belirtilmiştir (Furuki *et al.* 1999).

Dioktodesilamonyum bromür (DODAB) tek tabakası yüzeyine 3,3'-disülfopropil-5-5'-dikloro thiasianin (THIAMS) J-agregat boyutunun ve şeklinin üzerine adsorpsiyon zamanının ve yüzey basıncının etkisi incelenmiştir. Diklorodimetilsilan ile hidrofobik yapılan cam substrat yüzeyine Langmuir-Schafer (LS) tekniğiyle hazırlanan tek tabaka yüzeyine dye bileşiğinin adsorpsiyonundan sonra oluşan filmin konfokal floresans mikroskop ve atomik kuvvet mikroskobu ile floresans ve morfolojik özellikleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan değişik yüzey basınçlarında adsorpsiyon zamanlarında J-agregatın şeklinde ve boyutunda değişikliklere neden olduğu belirtilmiş olup bu değişikliklerin sebebi olarak DODAB tek tabaka filmlerindeki sıkıştırılmaya bağlı olarak değişen yük yoğunluğu ve filmin rijitliği gösterilmiştir. THIAMS tek tabakasına adsorplandığında filmin toplam kalınlığının 4,5 nm civarında olması kenar yönelimine sahip iki boyutlu agregatların oluştuğunun bir kanıtı olduğu belirtilmiştir. J-agregatın yığın fazında floresansı (parlak kısımlar) bütün filmlerde polarize olup THIAMS molekülleri monomer ve dimerler olarak bu parlak kısımlar arasına adsorplandığı öne sürülmüştür (Tian *et al.* 2003).

Bu çalışmada sulforhodamine B dye bileşiminin (SRB) oktadesilamin Langmuir-Blodgett filmlerinde bir araya getirmek ve bu bileşimin katyonik LB filmlere adsorpsiyon özelliği incelenmiştir. Adsorpsiyon prosesinin SRB dye bileşiminin sülfonik gruplarıyla uzun hidrokarbon zincirine sahip aminlerin katyonik amino grupları arasında iyonik etkileşimden kaynaklandığı belirtilmiştir. Yüzey basınç-alan izoterm çalışmaları bu etkileşimin olduğu teyit edilmiş olup alt fazı pH'ının değişmesiyle moleküllerin yöneliminin değiştiği belirtilmiştir. Adsorpsiyon, zamandan bağımsız ve zamana bağlı floresans spektroskopisi teknikleriyle LB filmin yüzeyinde SRB'nin monomer ve dimer şeklinde adsorbe olduğu ortaya konmuştur. Yüzeyde monomer ve dimer türlerinin miktarlarının dye bileşiminin konsantrasyonuna ve adsorpsiyon prosesine bağlı olduğu gösterilmiştir. LB filmde SRB dye moleküllerinin yönelimi polarize adsorpsiyon spektroskopisi tekniğiyle belirlenmiştir. LB filmin alınan adsorpsiyon spektrumlarında, başlangıç açısının 0° olduğunda p ve s-polarize ışık gönderildiğinde elde edilen sonuçların aynı olduğu buna karşın SRB filmi 45° eğilerek alınan s ve p-polarize adsorpsiyon spektrumlarının sonucunda s-polarize moda daha güçlü adsorpsiyona sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca SRB moleküllerinin diğer fonksiyonel gruplarından ziyade sülfonat gruplarının amfifilik molekülün katyonik grupları ile etkileştiği belirtilmiştir. Tabakalar arası mesafe, yönelim ve film yüzeyinin şekli gibi LB filmin yapısal karakteristikleri FTIR, X-ray difraksiyon ve AFM teknikleriyle incelenmiştir. Bu çalışmalardan elde edilen sonuçlardan LB filmlerde fonksiyonel moleküllerin, adsorplanan moleküllerin moleküler yapılarının tasarlanabilir olması prosesi ile istenilen yöneleimde bir araya getirilebileceği öne sürülmüştür (Ray and Nakahara 2002).

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Kullanılan Alet ve Cihazlar

Deneysel çalışmalar esnasında kullanılan aletler ve cihazlar aşağıda verilmiştir.

Spektroflorofotometre :

Durağan Hal : Shimadzu RF-5301 PC Spectrofluorophotometer
Zamana Bağlı : LaserStrobe Model TM-3 Lifetime Fluorometer (Photon
Technology International (PTI))

Spektrofotometre : Perkin Elmer Spektrofotometre (Lambda 35 model)

Spincoater : El yapımı

Langmuir-Blodgett

Film Sistemi : Nima Technology (Model 612D)

Dipper Sistemi : El yapımı

Deiyonize Saf Su

Cihazı : Human Power Corporation

Saf Su Cihazı : GFL 2002

Otomatik Pipetler : Socorex

Mikro Şırınga : Hamilton Micro-syringe

AFM : Molecular İmaging, PicoScan Model STM/AFM sistemi

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda, sigma firmasından temin edilen Pyronin B (PyB) (1042,2 g/mol), Pyronin Y (PyY) (302,8 g/mol), Polivinil alkol (PVA) (98000 g/mol), Accross firmasından temin edilen Polisitren sülfonat (PSS) (70000 g/mol) ve Polivinil sülfat (PVS) (175000 g/mol), Merck firmasından temin edilen Stearik Asit (SA) kullanıldı. Bu tez çalışmasında kullanılan kimyasallar herhangi bir ön işleme (saflaştırma gibi) tabi tutulmaksızın kullanılmıştır.

3.3. Numunelerin Hazırlanması

3.3.1. Çözelti Hazırlama

3.3.1.a. Pyronin Bileşiklerinin Stok Çözeltilerinin Hazırlanması

Çalışmalarda kullanılacak pyronin bileşikleri için öncelikle PyB ve PyY bileşiklerinin stok çözeltileri hazırlandı. Bu amaçla PyB ve PyY'nin 1,0 mM ve 10,0 mM'lık stok çözeltileri metanol/kloroform (hacimce 3/1) karışımında hazırlandı. Hazırlanan bu stok çözeltilerden seyreltme yöntemi kullanılarak gerekli konsantrasyon değerleri elde edildi. Yüksek konsantrasyonlar için 10,0 mM daha seyreltik olanlar için 1,0 mM stok çözeltiler kullanıldı.

3.3.1.b. Polimer ve Stearik Asit (SA) Çözeltilerini Hazırlama

Polimer çözeltileri hazırlanırken, her bir polimer için farklı hazırlama yöntemleri kullanıldı. Negatif yüklü PSS çözeltisi hazırlanırken, doğrudan istenilen miktarda PSS tartılarak uygun hacimde deiyonize saf su içerisinde oda şartlarında çözülerek hazırlandı. Homojenliği sağlamak amacıyla çözelti uygun bir süre (10-20 dakika) ultrasonik banyoda bekletildi. Bu şekilde farklı konsantrasyonlarda PSS ihtiva eden çözeltiler hazırlandı. Kullanılan konsantrasyon değerleri sonuç ve tartışma bölümünde

metin içerisinde verilmiştir. Negatif yüklü PVS hazırlanırken önceden belirlenen miktarlarda tartılarak uygun hacimde deiyonize saf su içerisinde oda şartlarında karıştırılarak hazırlandı. Yine burada ilgili konsantrasyon değerleri sonraki bölümlerde metin içerisinde verilmiştir. Nötral PVA polimeri hazırlanırken, önceden belirlenen miktarlarda alınan bu polimer uygun hacimlerde deiyonize saf su içine konularak yaklaşık 90°C'ye kadar manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak ısıtıldı. Daha sonra kontrollü ve karıştırılarak oda sıcaklığına kadar soğutulularak PVA çözeltileri hazırlandı. Farklı miktarda PVA içeren çözeltiler bu şekilde hazırlanmış olup, kullanılan PVA'un konsantrasyon değerleri sonraki bölümlerde metin içerisinde ve grafiklerin üzerinde verilmiştir. SA çözeltisi ise basitçe 1,0 mg SA, 1,0 ml kloroformda oda şartlarında çözülerek hazırlandı.

3.3.2. Filmlerin Hazırlanması

Çeşitli teknikler kullanılarak film yapılar oluşturuldu. Bunlar;

3.3.2.a. Döndürerek Kaplama (Spin-Coating) Tekniğiyle Film Hazırlama

PSS/Pyronin döndürerek kaplama filmleri hazırlanırken istenilen konsantrasyon değerinde pyronin bileşikleri tercih edilen PSS çözeltisi içinde hazırlandı. Bu karışım yaklaşık 60-70°C dereceye kadar ısıtıldı. Sıcak karışımdan otomatik pipet yardımıyla 50 µl alınarak cam substrat yüzeyine damlatıldı ve ardından hemen 3500 devir/dakika (rpm)'de 30 saniye kaplama ünitesinde (spincoater) kaplama işlemi yapıldı. Aynı şekilde çözelti hazırlama bölümünde açıklandığı gibi önceden belirlenen oranlarda polimer/pyronin karışımları PVS ve PVA polimerleri için hazırlandı. Uygun bir ısıtma sistemiyle pyronin/PVS çözeltisi yaklaşık 70°C'ye ve pyronin/PVA çözeltisi de yaklaşık 95°C'ye kadar ısıtıldı. Hazırlanan bu sıcak çözeltilerden 50'şer µl alınarak spincoater üzerine tutturulmuş cam yüzeyine damlatıldı ve 3500 rpm'de 60 saniye kaplama işlemi gerçekleştirildi. Belirtilen şekillerde hazırlanan pyronin/polimer filmleri kuruması için kuru ve tozdan arınmış bir kaptaki saklandı.

3.3.2.b. Daldırarak Kaplama (Dip-Coating veya Dipping) Tekniğiyle Film Hazırlama

Daldırarak kaplama filmleri hazırlanırken önceden belirlenmiş oranlarda pyronin/polimer çözeltileri oda şartlarında hazırlandı. Daha sonra hazırlanan bu çözeltilerin bulunduğu kaba sistemin hareketli kolu ucuna tutturulmuş temiz cam substrat 336 mm/dakika hızda çözeltiliye daldırıp yaklaşık bir dakika beklendikten sonra çıkarıldı. Pyronin/polimer karışımı ile kaplanmış olan bu cam substratlar, filmin kuruması için yaklaşık 40-50°C'ye ısıtılmış etüvde kurutularak kapalı bir kaptaki gerekli ölçümlerin yapılması için saklandı. Daldırarak kaplama filmleri daldırma ve çıkarma hızları basitçe kontrol edilebilen el yapımı cihaz yardımıyla gerçekleştirildi.

3.3.2.c. Çözücü Buharlaştırma (Cast-Coating) Tekniğiyle Film Hazırlama

Çözücü buharlaştırma filmleri hazırlanırken, oda şartlarında hazırlanmış çözeltilerden otomatik pipetlerle 50 µl alınarak temiz bir ortamda, düz olduğundan emin olunan bir destek üzerine tutturulmuş cam substrat üzerine damlatıldı. Bu şekilde hazırlanan filmlerde çözücünün buharlaşması için oda şartlarında 1 gece bekletildi. Elde edilen filmler ölçüm yapılmak için tozdan arınmış kaplarda saklandı.

3.3.2.d. Langmuir-Blodgett (LB) Film Tekniğiyle Film Hazırlama

LB film hazırlamak için ticari olarak piyasada bulunan NIMA firmasına ait 612 D model LB sistemi kullanıldı. Üç ana bileşenden oluşan (film hazırlama havuzu, kontrol sistemi ve bilgisayar) LB sisteminin resmi Şekil 3.1'de verilmiştir.



Şekil 3.1. Kullanılan LB sistemi (NIMA firmasına ait model 612D)

Alt faz için Human Power şirketine ait saf su sisteminden elde edilen ultra saf su kullanıldı. Saf su alt fazı Cd^{+2} ve Cl^- gibi ilave herhangi bir iyon içermemektedir. Alt fazın sıcaklığı 24°C , pH'sı 6,4 ve suyun özdirenci $18,3 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ olarak belirlendi. Hava-su ara yüzeyinin basıncı, uç kısmına uygun süzgeç kâğıdı takılı ve bilgisayar kontrollü Wilhelmy dengesiyle ölçüldü. Ayrıca bu bilgisayar, tek tabakayı sıkıştıran ve genişleten eşzamanlı hareket edebilen bariyerleri kontrol etmekte olup, yüzey basıncı $0,1 \text{ mN/m}$ kesinliğinde ölçülmektedir. Tek tabaka (monolayer) oluşturulacak materyal uçucu bir organik çözücüde (kloroform) istenilen konsantrasyonda hazırlandı. LB film kaplama yapmak ve yüzey-alan izotermi (π -A) almak için $50 \mu\text{l}$ PyB-SA ve PyY-SA karışım çözeltilerinden mikro şırınga yardımıyla hava-su ara yüzeyine yayıldı. Çözücünün (kloroform) uçması için 10 dakika bekledikten sonra, eşzamanlı hareket eden hareketli bariyerler yardımıyla karışık tek tabaka sıkıştırıldı. Bariyerlerin hareket hızı $10 \text{ cm}^2/\text{dakika}$ olarak ayarlandı. Oluşturulan bu tek tabakalarla Y-tipi LB filmler cam yüzeyine transfer edilerek hazırlandı. LB film cam yüzeyine transfer edilirken, dipper (daldırma-çıkarma) hızı 5 mm/dakika ve 35 mN/m sabit yüzey basıncında gerçekleştirildi. Tek tabaka izoterm çalışması seçilen bir konsantrasyon aralığında gerçekleştirildi. Her bir izoterm en az üç kez tekrarlandı. Ayrıca pyronin-SA tek tabakasının sağlamlığı, bariyerler birkaç defa açılıp kapatılarak kontrol edildi ve elde edilen yüzey alanı her seferde yaklaşık %5-10 arasında azaldığı gözlemlendi. Ayrıca sıkıştırılan ve açılan karışık tek tabakalardan her seferinde aynı yüzey alan izotermi elde edildi. Bu durum hava-su ara yüzeyinde oluşan tek tabakanın sağlam ve tekrarlanabilir

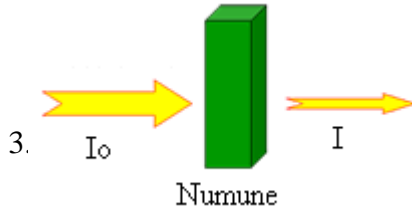
olduğunu göstermektedir. Cam substrat yüzeyine kaplanan Y-tipi LB filmleri için transfer oranı, tek tabakalar için PyB'de $0,97\pm 0,03$ ve PyY'de $0,96\pm 0,02$ olarak belirlendi. Hesaplanan bu ortalama transfer oranları cam yüzeyine transfer edilen filmlerin oldukça kaliteli olduğunu göstermektedir. Cam yüzeyine tek tabakadan birden fazla yapılan kaplamalarda özellikle aşağı doğru olan kaplamalarda (substratın tek tabakaya daldırma yönü aşağı doğru) transfer oranının arttığı (yaklaşık olarak 0,98-1,1) belirlendi. Çoklu tabaka oluşturulurken peş peşe olan kaplamalarda transfer edilen her bir tabaka filmin kurumması için 5 dakika beklendi. Daha sonra hazırlanan tek ve çok tabaka LB filmler tozdan arındırılmış saklama kaplarında analiz için muhafaza edildi. Ayrıca pyronin bileşiklerini ($\sim 1,0 \times 10^{-6}$ M) içeren deiyonize saf su alt fazında SA tek tabakalarının oluşturulması ve katı yüzeye transferi yukarıda belirtilen basamaklar dikkate alınarak gerçekleştirildi.

3.4. Spektroskopik Teknikler ve Film Hazırlama Teknikleri

3.4.1. Spektroskopik Teknikler

3.4.1.a. UV.-VIS. Absorpsiyon Spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür bölgede meydana gelen absorpsiyon, genel olarak bağ elektronlarından kaynaklanmaktadır. UV ve görünür bölgede spektrofotometrik ölçümler nitel ve nicel analizde en çok kullanılan yöntemlerdendir. Maddenin ışığı absorplama derecesini ölçmek ve bundan yararlanarak konsantrasyonu belirlemek için, absorpsiyon ile konsantrasyon arasındaki ilişki bilinmelidir. Monokromatik (tek dalga boylu ışımaya) ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir küvette bulunan çözültideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığı zaman bu ışığın şiddeti azalır ve küveti I şiddetinde terk eder. Işığın madde ile etkileşimini gösteren Lambert-Beer eşitliği aşağıda verilmiştir.



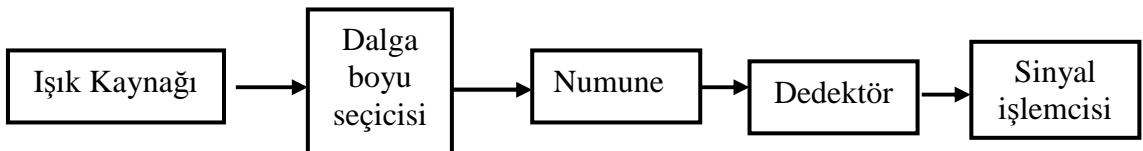
$$\text{Absorbans (A)} = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc$$

Bu denklemde, A; absorbans, I_0 ; numune üzerine gelen ışığın şiddeti, I; numuneyi terk eden ışığın şiddeti, ϵ ; molar absorptivite katsayısı (L/mol.cm), b; numune kabının kalınlığı (cm), c; ise konsantrasyon (mol/L)'dur. Numune kabını terk eden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki oran geçirgenlik (T) olarak tanımlanır. Bu durum aşağıdaki gibidir.

$$\text{Geçirgenlik (T)} = \frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon bc}$$

3.2

Maddelerin ışığı absorplama özelliğinin incelenmesi için spektrofotometreler kullanılır. Spektrofotometrelerde başlıca ışık kaynağı, monokromatör, numune kabı (katı ve sıvı numuneler için ayrı ayrı) ve dedektörden oluşmaktadır. Bu tür cihazlarda, radyasyon kaynağı olarak UV ve görünür bölgede ışıma yapan tungsten, hidrojen veya döteryum ve ksenon lambalar gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Bu sistemlerde, UV ve görünür bölgede fotovoltaiik veya fotoiletken dedektörler, fototüpler ve fotoçoğaltıcı tüpler dedektör olarak kullanılır. Spektrofotometrelerde bu ana bileşenlerden başka ışığı toplamak, yansıtma, bölmek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüleri de kullanılır. Genel bir spektrofotometrenin şematik gösterimi Şekil 3.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Bir spektrofotometrenin şematik gösterimi

Çeşitli kromofor grupların (bir molekülde belli bir dalgaboyu aralığındaki ışığın absorpsiyonundan sorumlu olan fonksiyonel gruplar) absorpsiyon bantları geniş oldukları için birbirleriyle örtüşürler ve bu nedenle UV-görünür bölge spektroskopisi ile nitel analizlerin yapılması çok uygun değildir. Diğer taraftan bu yöntem nicel analiz için oldukça uygundur. Çalışmalarımızda kullandığımız 200-1100 nm dalga boyu aralığına sahip Perkin-Elmer firmasına ait Lambda 35 model spektrofotometrenin şekli aşağıda verilmiştir.



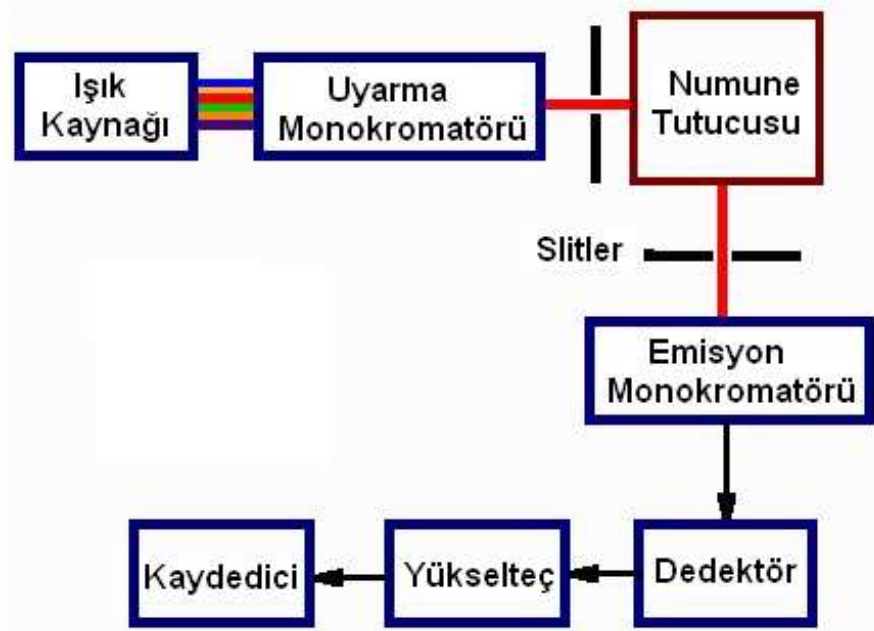
Absorpsiyon ölçümlerinde kullandığımız bu spektrofotometre farklı numunelerin absorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi için uygun numune tutucularına sahiptir. Örneğin hazırlanan katı filmler için örnekler, katı numune tutucusuna yerleştirilerek belirli dalga boyu aralığında absorpsiyon spektrumları alındı.

3.4.1.b. Floresans Spektroskopi Tekniği

Floresans spektroskopi teknikleriyle başarılı uygulamalar gerçekleştirebilmek ilgili cihazı iyi tanımakla gerçekleştirilebilir. Deneysel detayların hepsine büyük önem vermek gerekmektedir. Bunun nedeni olarak floresans spektroskopi tekniğinin oldukça hassas olması ve numuneden elde edilen sinyalin çoğaltılması (numune floresans özellik göstermese dahi) işleminden dolayı elde edilen sinyaller bazen ilgili numuneden kaynaklanmıyor olabilir. Bu sinyaller çözücülerden, cihazdaki ışık kaçaklarından, bulanık çözeltilerdeki saçılmalardan (Stray radyasyon, Raman veya Rayleigh saçılması) kaynaklanıyor olabilir. Ticari olarak bulunan cihazlar doğru uyarma (excitation) ve emisyon spektrumu vermeyebilir. Bu durum ışık kaynaklarının spektral çıktılarının,

dedektör tüpünün ve monokromatörün dalga boyuna bağlı veriminin aynı hassaslıkta olmamasından kaynaklanır. Ayrıca numunenin optik özelliği yani optik şiddeti veya bulanıklığı elde edilecek spektral verileri etkilemektedir. Güvenilir spektral veriler elde etmek için yukarıda bir kısma değindiğimiz çeşitli faktörlerin kontrol edilmesi gerekmektedir.

Bir emisyon spektrumu, sabit bir uyarma dalga boyunda ölçülen emisyonun dalga boyuna göre dağılımından oluşmaktadır. Bu tür spektrumlar dalga boyuna göre verilebileceği gibi dalga sayısına göre de verilebilir. Genellikle dalga boyu nanometre (nm), dalga sayısı cm^{-1} olarak verilmektedir. Burada bilinmesi gereken nokta dalga sayısı ile enerjinin lineer olduğu buna karşın dalga boyu ile ters orantılı olduğudur. İdeal bir floresans cihazı için, doğrudan kaydedilen emisyon spektrumu, emisyon monokromatörünün ayırması ve yarık aralığı ile kontrol edilen bir dalga boyu aralığı üzerine olacak şekilde her bir dalga boyunda yayılan foton akısını ifade eder. Farklı cihazlarda kaydedilen emisyon spektrumları her bir cihazın dalga boyu hassasiyetine bağlı olduğundan farklılık gösterecektir. Şekil 3.3'de genel amaçlar için kullanılan bir spektrofloreometrenin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.3. Genel bir spektrofloreometrenin şematik gösterimi.

Spektroflorometrelerde genellikle uyarma ışık kaynağı olarak ksenon (xenon) lamba kullanılmaktadır. Bu tür lambalar 250 nm den daha büyük dalga boylarının hepsinde yüksek şiddete sahip olmalarından dolayı genellikle kullanılmaktadır. Spektroflorometreler hem uyarma hem de emisyon monokromatörleriyle donatılmıştır. Bu monokromatörler iç stray radyasyonunu azaltmak için içbükey gratingler kullanılmaktadır. Her iki monokromatörde dalga boyunun otomatik taranmasına izin veren bir motor sistemine bağlıdır. Floresans şiddeti, PMT (foton çoğaltıcı tüp) ile belirlenmekte ve uygun elektronik devre elemanları ile data haline dönüştürülmektedir. Datalar genellikle grafik halinde (spektrum) alınarak dijital ortamda saklanabilmektedir. Çok amaçlı ve sabit optik bileşenler spektroflorometrik araştırmalar için kaçınılmaz elemanlardır. Bir spektroflorometrede bulunan elemanlar kısaca özetlenecek olursa; Shutter'lar (kapayıcı) emisyon kanalını kapatmak için veya uyarma ışığını elimine etmek için kullanılır. Beam splitter (ışık ayırıcı) uyarıcı ışığı iki farklı yöne yönlendirmemizi sağlar. Beam splitter, içinden geçen ışığın yaklaşık %4'ü yansıtan temiz kuartz parçalardan oluşmaktadır. Polarizerler hem emisyon hem de eksetasyon ışık yolu üzerinde yer almaktadır. Polarizerler genellikle yerlerinden rahatlıkla çıkarılabilecek şekilde tasarlanmışlardır. Polarizerler anizotropi çalışmalarında veya özel bir emisyon veya uyarma çalışması durumunda daha çok kullanılmaktadır. Çünkü floresans anizotropi çalışmalarında polarizerlerin açısız konumu oldukça önemlidir. Bu tür cihazlarda uyarma ve emisyon ışık yolu üzerine filtreler yerleştirilebilir. Bunlar emisyon kanalından gelen saçılan ışığın elimine edilmesi veya uyarma ışığındaki istenmeyen dalga boyundaki ışığı uzaklaştırmak için kullanılır.

İdeal bir spektroflorometrede kaydedilen emisyon ve uyarma spektrumu her dalga boyu aralığı için göreceli foton şiddetini gösterir. Gerçek emisyon spektrumu elde etmek için aşağıda verilen özellikler sağlanmalıdır.

- 1- Işık kaynağı her dalga boyunda sabit bir foton çıktısına sahip olmalı
- 2- Monokromatör bütün dalga boylarındaki fotonları aynı verimle geçirmeli
- 3- Monokromatör verimi polarizasyondan bağımsız olmalı
- 4- Dedektör (PMT) bütün dalga boyundaki fotonları aynı verimle okuyabilmeli

İdeal bir spektrofloreometredeki bu durumlar Şekil 3.4’de şematize edilmiştir.



Şekil 3.4. İdeal bir spektrofloreometrenin özellikleri

Çalışmalarımızda kullandığımız Shimadzu firmasına ait (model RF-5301 PC Spectrofluorophotometer) durağan hal emisyon ve eksetasyon ölçümlerinin yapılabilirdiği spektrofloreometrenin resmi aşağıda verilmiştir.



3.4.1.c. Floresans Ömürlerin (Lifetime) Belirlenmesi

Floresans yaşam ömrü, genel olarak bir maddenin veya molekülün temel hale dönmeden önce uyarılmış enerji seviyesinde kalma süresi olarak tanımlanır. Floresans

yaşam ömrü molekülün bulunduğu çevreyle olan etkileşimleri hakkında önemli bilgiler vermesi bakımından belirlenmesi gereken fotofiziksel bir parametredir. Floresans yaşam ömürlerinin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan iki metot vardır. Bunlar puls ve faz-modulasyonu teknikleridir. Bu teknikler genel olarak aynı sonuçları vermesine rağmen işleyiş bakımından bazı farklılıklar mevcuttur. Bu tez çalışmasında floresans yaşam ömürleri belirlenirken puls tekniğine göre çalışan sistem kullanıldı.

Puls tekniğinde numune üzerine son derece kısa zaman aralıklarında ışık pulsları (vurmaları) gönderilir ve bu ışığın numuneyle etkileşmesi sonucunda moleküllerin uyarılmış enerji seviyelerinde ilk hallerine ait dağılımları (N_0) oluşur. Uyarılmış enerji seviyesinde bulunan moleküllerin temel hale dönme bir başka ifadeyle durulma hızı bir formülle aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\frac{dN(t)}{dt} = -(\gamma + k)N(t) \quad 3.3$$

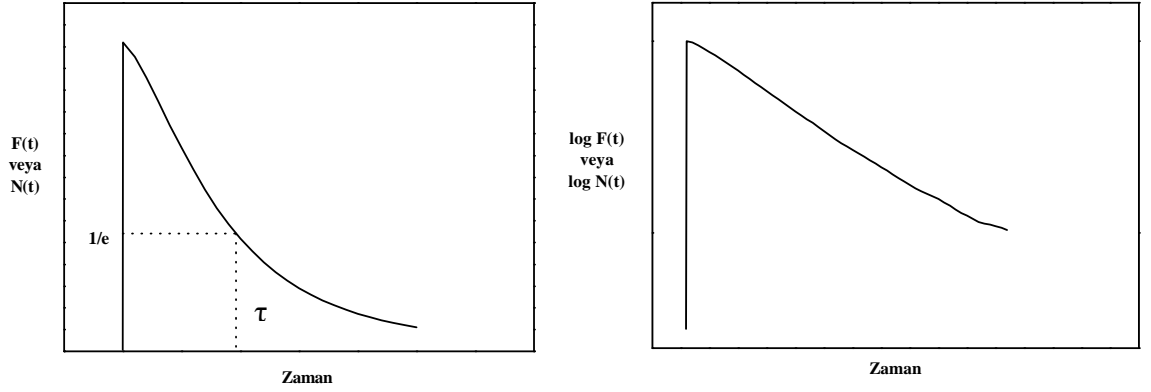
Burada $N(t)$, t zamanında uyarılmış enerji seviyesinde yer alan moleküllerin sayısı, γ ışıklı geçişlerin hız sabiti ve k ise ışımsız durulma hız sabitidir. Zamanın sıfır ($t = 0$) olduğu durumda, $N(t) = N_0$ olacağından yukarıda verilen denklem,

$$N(t) = N_0 e^{-t/\tau} \quad 3.4$$

şeklinde olacaktır. Burada τ simgesi $(\gamma + k)^{-1}$ ifadesine eşit olup uyarılmış halin floresans yaşam ömrünü temsil etmektedir. Buradan uyarılmış halin popülasyonuna $[F(t) = \gamma N(t)]$ bağlı olan floresans şiddetinin üstel bir şekilde bozunduğu ortaya çıkmaktadır.

Floresans yaşam ömrü belirlenirken değişik yaklaşımlar kullanılmaktadır. Örneğin şekil 3.5'de verilen grafiğe göre ilgili türün floresans durulma spektrumundan floresans yaşam ömrü belirlenirken, başlangıçtaki floresans şiddetinin $1/e$ ile gösterilen değere düşmesi için geçen zamana eşit olduğu belirtilmiştir. Alternatif olarak floresans yaşam

ömrü, floresans şiddetinin logaritmik değerlerinin ($\log F(t)$) zamana (t) karşı çizilen grafiğinden de hesaplanabilir. Bu grafiğin eğimi floresans ömrünü vermektedir. Numuneler için floresans ömürler elde edilen floresans durulma spektrumundan fit edilerek hesaplandı.



Şekil 3.5. Floresans yaşam ömürlerini hesaplama yöntemleri

Moleküllerin uyarılmış seviyede ortalama kalma süresi olarak bilinen floresans ömür,

$$\langle t \rangle = \frac{\sum_i t_i N_i(t)}{\sum_i N_i(t)} \quad 3.5$$

şeklinde ifade edilebilir. Çok sayıda molekül için ve küçük zaman aralıklarında bu toplam,

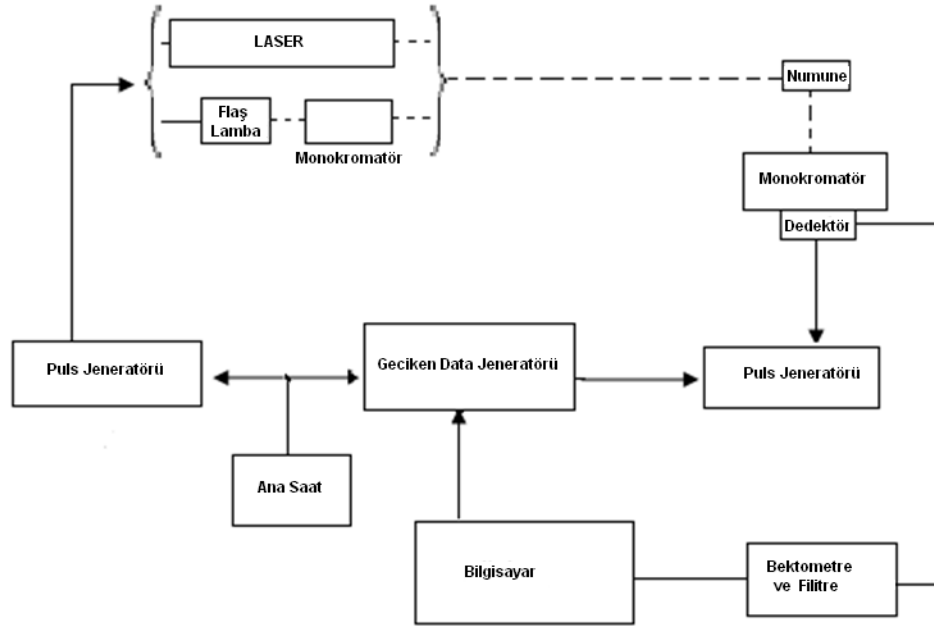
$$\langle t \rangle = \frac{\int_0^{\infty} t N(t) dt}{\int_0^{\infty} N(t) dt} = \frac{\int_0^{\infty} t e^{-t/\tau} dt}{\int_0^{\infty} e^{-t/\tau} dt} \quad 3.6$$

şeklinde olacaktır. Paydadaki ifade floresans ömrüne (τ) karşılık gelmektedir. Payda verilen integrasyon ifadelerinden biri τ^2 'ye eşittir. Böylece floresans bozunmalar için bir molekülün uyarılmış seviyede ortalama kalma süresi, floresans ömrüne eşit olacaktır.

$$\langle t \rangle = \tau \quad 3.7$$

Bu eşitlik, üstel (eksponansiyel) olamayan ya da birden fazla eksponansiyeye sahip bozunma proseslerine sahip sistemler için geçerli değildir. Sadece tek eksponansiyeye (single exponential) sahip sistemler için geçerlidir.

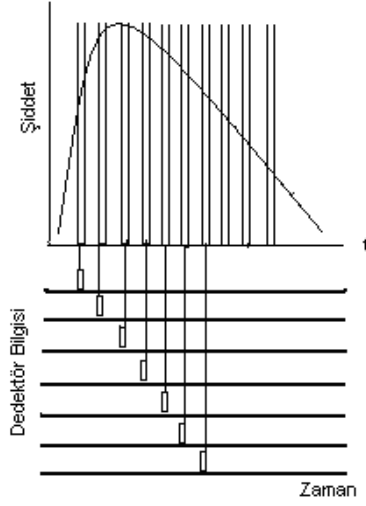
Bu tez çalışmasında floresans yaşam ömürleri puls azot lazer ihtiva eden ve stroboskopik dedektör sistemiyle çalışan Time Master Laser sistemiyle ölçülmüştür. Bu sistemde puls genişliği yaklaşık 800 ps olup, puls oranı saniyede 20'ye kadardır. Ayrıca bu sistemde uyarıcı ışık kaynağı olarak azot lazer'i kullanılmakta olup, dye lazerlerle uyarıcı ışığın dalga boyu ayarlanabilmektedir. Time Master Laser sisteminin çalışma prensibi Şekil 3.6'da ki gibi şematize edilebilir.



Şekil 3.6. Puls tekniğinin şematik gösterimi

Stroboskopik dedektörün kullanıldığı bu tekniğin çalışma prensibi; ilk olarak numune flaş lambası ya da lazer'den gelen puls ile uyarılır. Puls şeklindeki elektromanyetik radyasyon numuneye gönderilir. Gönderilen puls'lar puls jeneratörü tarafından üretilir. Bu sistemde bilgisayar kontrollü dedektörler, puls'un numune ile etkileşmesinden sonra geçen süreyi ölçer. Flaş veya lazerin eşzamanlılığı çok önemli olup bu işlem ana saat

(master clock) veya zamanlayıcı tarafından kontrol edilir. Bu sistemde dedektörlerin verileri kaydetmesi hareketli bir pencere yardımıyla olup zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Şekil 3.7’de dedektörlerin veri kaydetme işlemi temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.8. Dedektörün veri kaydetmesinin şematik gösterimi

Floresans yaşam ömür ölçümlerinin gerçekleştirildiği PTI firmasına ait lazer sisteminin resmi aşağıda verilmiştir.



3.4.1.d. Yüzey Analizi

Bir sıvı veya gazla temas halinde bulunan bir katının yüzeyi, genellikle kimyasal bileşim ve fiziksel özellikleri bakımından katının iç kısmından farklıdır. Bu nedenle katı yüzeylerin özelliklerinin karakterizasyonu, heterojen kataliz, ince film teknolojisi, korozyon ve adhezyon mekanizmaları, metal yüzeylerin aktivitesi ve biyolojik membranların davranış ve fonksiyonları ile ilgili olarak yapılan çalışmalarda büyük öneme sahiptir. Günümüzde yüzey ayrıntılarını atomik boyutta incelemek mümkündür. Çok yüksek ayırıcılığa sahip taramalı prob mikroskopları (SPM) kullanılmak suretiyle yüzeyler hakkında ayrıntılı bilgiler elde edilmektedir. Diğer yüzey karakterizasyon metotlarından (optik ve elektron mikroskopları) farklı olarak taramalı prob mikroskopları örnek yüzeyinin x ve y eksenleri boyunca analizini yapmakla kalmaz, aynı zamanda yüzeye dik z eksenini boyunca da incelemesini yapar. Taramalı prob mikroskoplarından en yaygın kullanılanları, taramalı tünelleme mikroskobu (STM) ve atomik kuvvet mikroskobudur (AFM). Her iki yöntemde, numune yüzeyine çok yakın ve z eksenini boyunca aşağı yukarı hareket eden çok sivri bir uçla raster modelindeki tarama prensibine dayanır. Bu iki teknik sayesinde yüzey morfolojisi, Å seviyesinden 100 µ'a kadar ölçülebilir. Hem STM hem de AFM hızla gelişen nanoteknoloji açısından oldukça önemli bir yere sahiptirler. Çalışmalarımızda örneklerin yüzey morfolojisinin ne şekilde geliştiğini görmek amacıyla, "Molecular Imaging" marka "Picoscan" model STM/AFM sistemi kullanıldı.

Atomik kuvvet mikroskobu (AFM), sadece iletken ve yarıiletken yüzeyleri görüntüleme kapasitesine sahip olan STM'unun bu dezavantajının üstesinden gelebilmek için 1986 yılında Binnig, Quate ve Gerber tarafından geliştirildi. AFM tekniği kullanılarak iletken, yarıiletken, ve manyetik özellik gösteren örneklerin yanı sıra polimer, seramik, alaşım, camsı materyaller, sentetik ve biyolojik membranlar gibi yalıtkan olan hemen hemen her türlü numune yüzeyi hakkında da morfolojik bilgi almak mümkündür. Ancak AFM, STM'na kıyasla daha düşük çözünürlüğe sahiptir. AFM örnek yüzeyini algılama metodu bakımından STM'den farklıdır. AFM'da, tip ile örnek arasında elektrostatik, kapiler, Van der Waals, sürtünme ve magnetik kuvvet gibi güçler söz konusudur.

Bundan dolayı AFM sayesinde her türlü örnek morfolojisi incelenebilir. Bu sistemde kuvvete karşı duyarlı bir ucu iğneli denge çubuğu (tip) numune üzerinde raster düzeninde tarama yapar. AFM’da silisyum, silisyum oksit veya silisyum nitrürden yapılmış keskin bir tip, genellikle silisyum oksitten yapılan kentilever adı verilen ve belli bir kuvvet sabitine sahip denge çubuğuna tutturulmuştur. Denge çubuğu yüzeye yaklaştırıldığında, tip ile yüzey arasındaki kuvvetler denge çubuğunun z eksenini boyunca (yüzeye dik olarak) yukarı ve aşağı doğru eğilmesine neden olur ve bu yer değişimlerin optik araçlarla ölçülmesi ile yüzey morfolojisi tespit edilir. AFM tipinin hareketinin temelini Hook yasası oluşturur. Hook yasası; denge çubuğunun z mesafesi kadar yer değiştirmesi için uygulanan kuvvet (F) ve kentileverin yay sabiti (k) ile ifade edilir. Böylece tip ve örnek arasındaki etkileşim kuvvetleri bulunabilir. Hook yasası,

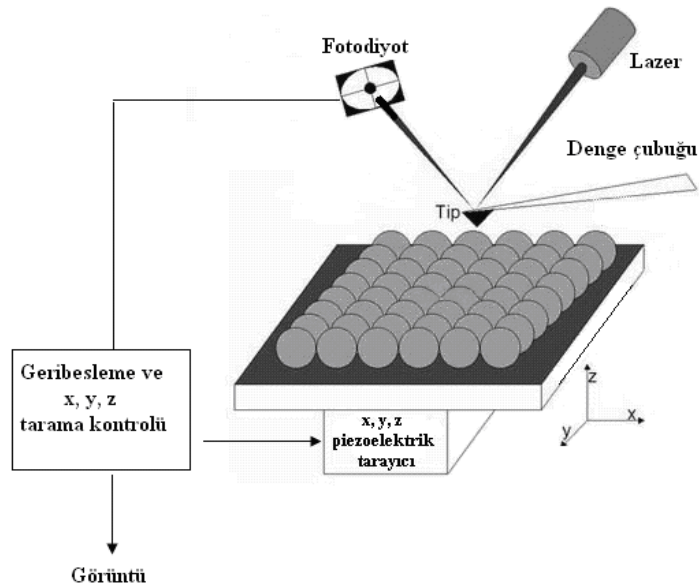
$$F = -kz$$

3.8

şeklinde ifade edilebilir. Bir atomik kuvvet mikroskobunun performansı denge çubuğunun ve ucun (tipin) fiziksel niteliklerine bağlıdır. Denge çubukları oldukça küçük ve hassas parçalardır. Denge çubukları yaklaşık olarak 10-20 mikrometre uzunluğunda, 10 mikrometreden daha az genişlikte ve yaklaşık bir mikrometre kalınlığındadır. Piramit veya konik şekilli uçların yüksekliği ve taban genişliği birkaç mikrometredir. Genellikle, 0,001 ile 100 N/m aralığındaki bir yay sabitine sahip bir denge çubuğu kullanılarak 1-0,1 Å’luk mesafelerdeki, 10^{-11} - 10^{-6} N’luk yüzey/tip etkileşim kuvvetlerini belirlemek mümkündür.

Şekil 3.8, tipi tutan denge çubuğunun sapmasının tayininde kullanılan en yaygın yöntemi şematik olarak göstermektedir. Bir lazer demeti denge çubuğu üzerindeki bir noktadan yansıtılarak pozisyona duyarlı, hareketi tayin eden iki veya dört bölmeden oluşan fotodiyoda ulaşır. Daha sonra fotodiyod çıkışı, denge çubuğunun aşağı yukarı hareketiyle uca uygulanan kuvveti kontrol ederek kuvvetin sabit kalmasını sağlar. Başka bir deyişle optik kontrol sistemi, taramalı tünelleme mikroskobunda tünelleme akımını kontrol eden sistemle benzerlik gösterir.

Atomik kuvvet mikroskobu ile iki farklı yöntem kullanılarak görüntü alınmaktadır. AFM'nun kullanılan en yaygın metodu olan kontak modda, denge çubuğunun ucundaki tiple yüzey arasında çok yakın bir fiziksel temas söz konusudur. Başta özellikle Van der Waals itme kuvvetlerinin etkili olduğu bu statik modda tip ve örnek arasında etkileşimi sağlayan kuvvet yaklaşık olarak 0,1-100 nN'luk bir değere sahiptir. Normal şartlar altında Van der Waals etkileşimlerinin yanı sıra ince bir su tabakasıyla kaplı örnek yüzeyinden (kapiler çekme kuvvetleri) ve denge çubuğunun kendisinden kaynaklanan mekanik etkilerde söz konusudur. Kapiler güçlerin şiddeti, tip ile örnek arasındaki mesafe ile değişebilmesine rağmen sıkıştırılmış bir yayın kuvvetine benzer olan mekanik kuvvetlerin büyüklüğü ve yönü (itme veya çekme) ise denge çubuğunun esneklik sabitine bağlıdır. Kısacası kontak AFM modda örnek-tip etkileşiminden kaynaklanan itici Van der Waals kuvvetlerinin, mekanik ve kapiler kuvvetlerin sonucu oluşan güçlerin bileşkesi ile dengelenmesi gerekmektedir. Ancak yinede, tipin numune yüzeyine oldukça yakın olması nedeniyle aşağıya doğru olan çekici güçler baskın hale gelebilmektedir. Bunun sonucunda ise, özellikle biyolojik numuneler ve polimerler gibi yumuşak malzemelerde tip ile örnek yüzeyinin hasar görmesi ve görüntünün bozulması gibi durumlar söz konusu olabilir.



Şekil 3.8. AFM (Atomik kuvvet mikroskop) sisteminin şematik görünüşü.

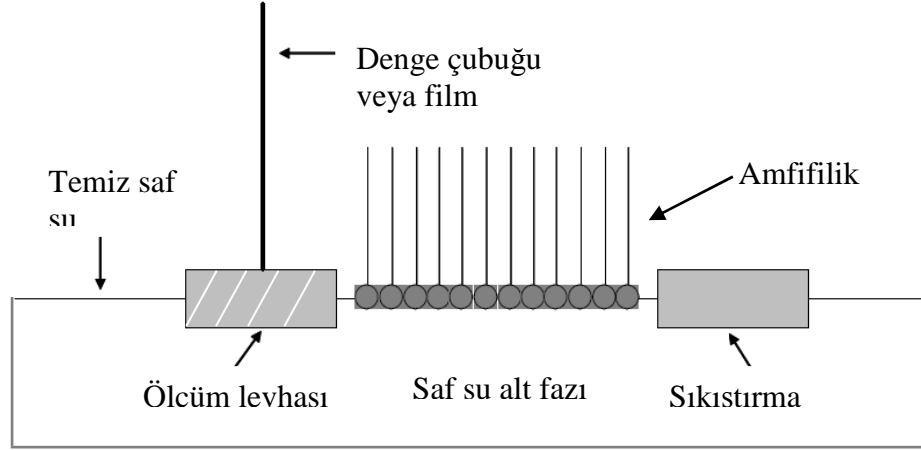
Titreşimli (tapping) mod ve non-kontak mod olarak adlandırılan dinamik yöntemler ise yüzeyin hasar görmesini önlemek amacıyla geliştirilmiştir. Tipin yüzeye sadece çok kısa sürelerde periyodik olarak temas edip uzaklaştığı titreşimli mod adı verilen bu teknikte, denge çubuğu birkaç yüz kilohertz'lik bir frekansla salınım yapmaktadır. Fotodetektör tarafından ölçülen bu salınım frekansının şiddeti ise, uç ile numune yüzeyi arasındaki etkileşim kuvvetlerine bağlı olarak artma veya azalma göstermektedir. Geri besleme mekanizması bu osilasyon şiddetini sabit tutmak için yüzey üzerindeki ucun yüksekliğini değiştirir. Buradan bulunabilecek değişim, hem numunenin özellikleri hem de etkileşim miktarı hakkında bilgi vermektedir. Diğer bir dinamik metot olan non-kontak modda, AFM atomik kuvvetlerinin (Van der Waals, elektrostatik, manyetik ve kapiler) yardımıyla denge çubuğunun aşağı ve yukarıya doğru eğilmesinden faydalanılarak yüzeye dokunmadan topografik görüntü oluşturulmaktadır. Tip ile yüzey arasındaki mesafenin 50-150 Å olduğu bu modda, başlıca Van der Waals çekim kuvvetleri etkin olmaktadır. Göreceli olarak zayıf olan bu etkileşim kuvvetleri, tipin rezonans frekansında veya ona yakın bir değerde (yaklaşık olarak saniyede 100.000 defa) titreşmesi sağlanarak tespit edilebilir. Rezonans frekansta titreşim yaptırmak için genel olarak denge çubuğunun altına monte edilen küçük bir piezo kristali kullanılır. Sonuç olarak, AFM tekniğinin yaygın olarak tercih edilen bu iki dinamik sabit temas modu ile görüntüsü alınamayan veya çok zor alınan özellikle zayıf bağlı veya yumuşak türdeki malzemelerin yüksek çözünürlükte görüntülerini elde etmek için kullanılmaktadır.

3.4.2. Film Hazırlama Teknikleri

3.4.2.a. Langmuir-Blodgett Film Tekniği

1917'de Irving Langmuir, yüzeylerde oluşan moleküler ince filmlerin özelliklerini anlama üzerine deneysel ve teorik bir görüş oluşturdu. Langmuir, kendi adıyla anılan ve film tabakasının olduğu bir su yüzeyinden temiz su yüzeyini ayıran bir dengenin var olduğunu belirterek bir film dengesi geliştirdi. Bu yöntemle su yüzeyindeki tabakanın

hareketine bağı olarak yüzey basıncını veya yüzey geriliminin değişiminin doğrudan ölçülebileceğini belirledi. Bu film dengesi Şekil 3.9'daki gibi şematize edilebilir.



Şekil 3.9. Langmuir film dengesinin şematik gösterimi (Scholtmeijer 2005)

Langmuir, film dengesini kullanarak uzun yağ asitleri ile hazırladığı tek tabaka filmlerinde yağ asidi moleküllerinin hidrokarbon zincir uzunluğuna bakılmaksızın yağ asitlerinin yüzeyde yaklaşık $0,20 \text{ nm}^2$ 'lik bir kesit alanına (cross-sectional area) sahip olduğunu belirledi (Scholtmeijer 2005). Langmuir, yüzeyde oluşan filmin bir molekül boyutunda oluştuğu ve bu moleküllerin suyu seven hidrofilik kısımları (genelde COO^- grupları) suya doğru, hidrofobik zincir kısımlarının ise yukarı doğru yönlendiğini belirledi. Moleküller arası kuvvetlerin bir biri ile temas halinde olan moleküller arasında etkili olduğu belirtilmiştir. Bu bulgular su yüzeyindeki moleküler filmlerin yapısının kolaylıkla aydınlatılmasını sağlamakta ve ayrıca bazı moleküllerin su yüzeyinde film oluştururken bazılarının oluşturmaması durumunu anlamaya imkân sağlamıştır. 1935de Langmuir'in rehberliğinde asistanı Blodgett, su yüzeyinde yüzen tek tabaka filmlerin (monolayer) katı bir yüzeye transferini ve bu tek tabakaların ardı ardına katı yüzeye transfer edilmesiyle çoklu tabakaların hazırlanışını rapor etti (Scholtmeijer 2005). Bu başarı su yüzeyinde yüzen sağlam tek tabakayı ifade eden Langmuir filmin ifadesinin aksine katı bir yüzeye transfer edilen tek tabakaları ifade eden Langmuir-Blodgett (LB) film teriminin kullanılmasına sebep olmuştur. Langmuir-Blodgett film teorisi uygulanan

metoda bağılı olarak belirli bileşenlere sahiptir. Bu teoride yer alan bileşenleri sırasıyla açıklayalım.

a) Alt Faz (Subphase)

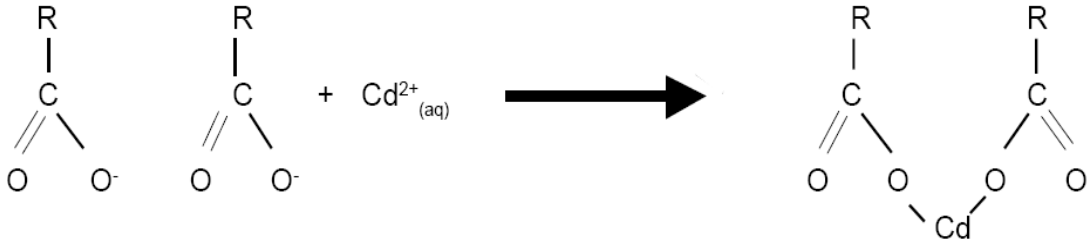
Bir yığın içerisinde bulunan bir molekül ile bir yüzeyde bulunan bir molekül arasındaki çevre farkından dolayı, sıvı yüzeyler daha yüksek serbest enerjiye sahiptir. Bu aşırı serbest enerji, yüzey gerilimine (γ) neden olmaktadır. Bu durum,

$$\gamma = (\delta G / \delta A)_{T,P,n}$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada G sistemin Gibbs-serbest enerjisi, A yüzey alanı, T sıcaklık, P basınç ve n ise sabit bileşimi temsil etmektedir. Diğer sıvılarla kıyaslandığında, suyun yüzey gerilimi oldukça yüksek olup, yaklaşık 20°C’de ve atmosferik basınç altında 73 mN/m’dir. Bu özelliğinden dolayı LB denemelerinde alt faz olarak genellikle su kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında LB denemelerinde alt faz olarak deiyonize saf su kullanıldı. Langmuir film dengesiyle ölçülen suyun yüzey gerilimi 72,8 mN/m olarak belirlendi. Kullanılan su alt fazının çok temiz olması gerekmektedir. Çoğu LB denemelerinde, tek tabaka oluşturacak materyalin miktarı mikrogram seviyesinde olup, kullanılacak alt fazın miktarı yüzlerce mililitreden oluşmaktadır. Bu nedenle ppb (milyarda bir) seviyesinde bir yüzey aktif materyalin bulunması büyük problem oluşturur. Genellikle alt faz için iki kez destile edilmiş saf su ve deiyonize saf su kullanılmaktadır. Deiyonize saf su üreten sistemlerden elde edilen saf su, yaklaşık $18 \times 10^5 \Omega m$ seviyesinde bir direnç sahip olup, ppb seviyesinde organik kirlilik içermektedir. Ayrıca bu deiyonize saf su uzun süre atmosfere maruz kaldığında CO₂ absorplar ve zamanla pH’sı düşer. Bu nedenle alt faz olarak kullanılacak deiyonize suyun taze olması önemlidir. Alt faz olarak saf su dışında yüksek yüzey gerilimine sahip etilen glikol, gliserol ve civa kullanılabilir.

Su alt fazı genellikle su molekülleri dışında başka herhangi bir iyon içermez. Eğer bunun dışında alt faz başka iyonlar içeriyorsa, bu durum oluşacak filmin kalitesinde

değişikliğe neden olacaktır. Örneğin iki değerlikli metal iyonları (Cd^{2+} gibi), iyonlaşan asit grupları arasındaki itme kuvvetlerini azaltarak, daha kaliteli tek tabakaların elde edilmesine yardımcı olmaktadır. Bu durumun Şekil 3.10'da gösterildiği gibi olduğu tahmin edilmektedir.

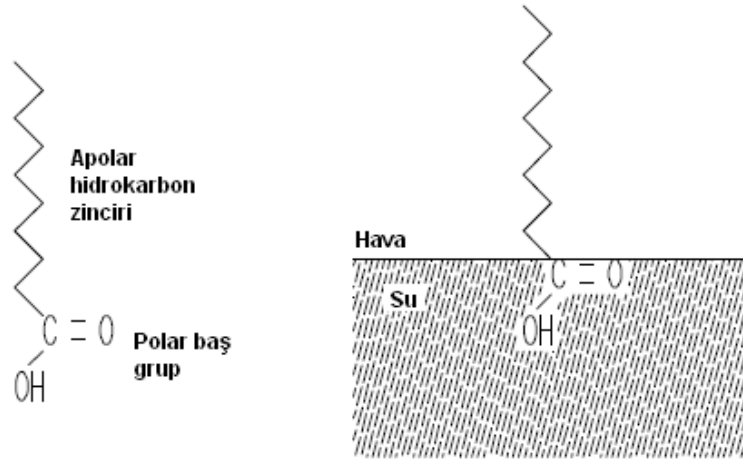


Şekil 3.10. İyonlaşan asit grupları ve Cd^{2+} arasındaki reaksiyon

Bu nedenle LB denemelerinde kullanılacak alt fazın bileşimi ve temizliği hazırlanacak tek tabakaların kalitesi için oldukça önemlidir.

b) Langmuir-Blodgett (LB) Tekniğinin Uygulanabileceği Materyaller

Tek tabaka oluşturmaya en uygun materyaller, hem hidrofilik grup hem de hidrofobik grup içeren amfifilik moleküllerdir. Amfifilik moleküllerin hidrofobik grupları uzun hidrokarbon zincirlerinden oluşurken, hidrofilik kısımları ise küçük fonksiyonel baş gruplardan oluşmaktadır. Bu alanda kullanılan materyaller arasında, yağ asitleri, esterler, aminler, alkoller ve sülfür içeren baş gruplara sahip uzun alkil zincirli çeşitli kimyasallar örnek olarak verilebilir. Amfifilik bir molekülün (örneğin yağ asidi) su yüzeyindeki moleküler davranışı temsili olarak Şekil 3.11'de verilmiştir.



Şekil 3.11. Amfifilik bir molekülün su yüzeyindeki yönelimi

Şekil 3.11’de gösterildiği gibi bu maddeler su yüzeyine yayıldığında, hidrofobik kuyruk kısmı molekülün su alt fazında çözünmesini önlerken, hidrofilik baş gruplar ise alt faza batacak ve su yüzeyine baştanbaşına homojen bir tabaka halinde dağılacaktır. Yüzeyde oluşan bu tabakadaki moleküller arasındaki mesafe öylesine büyüktür ki, burada moleküllerin birebir etkileşimleri çok az olup, oluşan tek tabaka bir gazın iki boyutlu (2D) yapısı gibi düşünülebilir. Bu şartlar altında su yüzeyinin yüzey gerilimi, tek tabakanın varlığından şiddetli bir şekilde etkilenmektedir. Bu tek tabaka hareketli bariyerler yardımıyla sıkıştırılabilir veya genişletilebilir. Çizelge 3.1’de kaliteli Langmuir-Blodgett (LB) film oluşturulabilecek ve oluşturulamayacak maddeler belirli gruplar halinde verilmiştir.

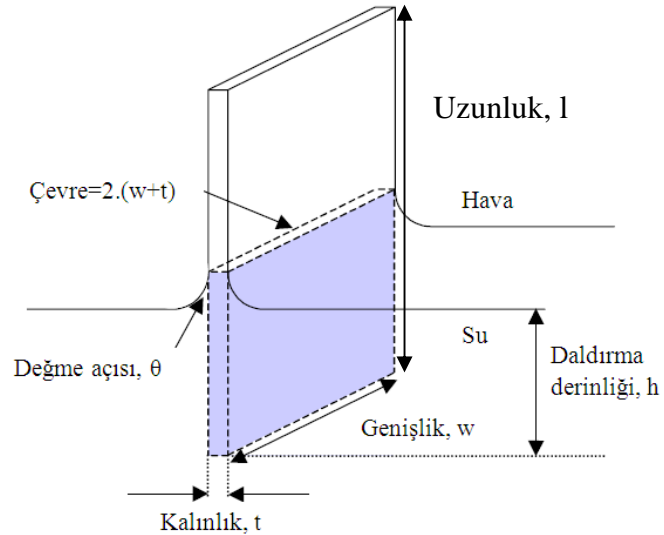
Çizelge 3.1. Kaliteli Langmuir-Blodgett film oluşturulabilecek ve oluşturulamayacak kimyasal maddeler

Film oluşmaz	Bozuk Film (unstable film)	C_{16} zinciriyle iyi	C_{16} zincirli bileşikleri çözünmez
Hydrocarbon	$-C_6H_4OCH_3$	$-CH_2OH$	$-SO_3^-$
$-CH_2I$	$-COOCH_3$	$-COOH$	$-OSO_3^-$
$-CH_2Br$		$-CN$	$-C_6H_4SO_4^-$
$-CH_2Cl$		$-CONH_2$	$-NR_3^+$
$-NO_3$		$-CH=NOH$	
		$-C_6H_4OH$	
		$-NHCONH_2$	
		$-NHCOCH_3$	

Bu çizelgeye göre, genellikle 16 veya daha fazla hidrokarbon zincirine sahip amfifilik moleküllerin kaliteli LB film oluşturabileceği belirtilmiştir. Bunun dışındaki kimyasal maddelerin tek başlarına su yüzeyinde kaliteli tek tabaka oluşturmaları çok zordur.

c) Yüzey Basıncının(JI) Ölçülmesi

Yüzey basıncı ölçümleri için yaygın olarak kullanılan iki yöntem vardır. Bunlar Wilhelmy levhası ve Langmuir dengesidir. Bu yöntemlerle yaklaşık olarak 0,01 mN/m hassasiyetiyle yüzey basıncı ölçülebilir. Bunlar metotlar arasında Wilhelmy metodu daha sık kullanılmaktadır. Bu nedenle Wilhelmy metodu kullanılarak yüzey basıncı ölçülebilir. Bu metotta yüzey basıncı, hava-su ara yüzeyine dik bir şekilde asılmış ve bir kısmı alt faza daldırılmış belirli boyuttaki levha üzerine etkiyen kuvvetin belirlenmesiyle hesaplanabilir. Bu kuvvet yüzey gerilimi olarak bilinir. Bu kuvvet levhanın boyutları kullanılarak yüzey gerilimine (mN/m, dyn/cm) çevrilebilir. Yüzey basıncını ölçmek için hava-su ara yüzeyine asılan levhanın temsili gösterimi Şekil 3.12'de verilmiştir.



Şekil 3.12. Wilhelmy levhası

Şekil 3.12’de gösterildiği gibi alt faza daldırılmış levha üzerine belirli kuvvetler etki etmektedir. Levha üzerine etki eden kuvvetler, aşağı doğru yerçekimi kuvveti, aşağı doğru yüzey gerilimi ve yukarı doğru batmazlık kuvveti veya suyun kaldırma kuvvetidir. Boyutları l, t, w ve yoğunluğu ρ_w olan dikdörtgen şeklindeki bu levha yoğunluğu ρ_L olan alt faza, h yüksekliğinde daldırılmış olsun. Bu levhaya etkiyen kuvvet aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$F = \rho_w g l w t + 2\gamma(t+w) \cos\theta - \rho_L g t w h$$

F= levhanın ağırlığı+yüzey gerilimi–suyun kaldırma kuvveti

Burada γ yüzey gerilimi, θ tek tabaka ile levha arasındaki değme açısı ve g ise yerçekimi ivmesidir. Yüzey basıncı, temiz bir yüzeye ve film tabakası kaplı yüzeyler dikkate alınarak temiz yüzeye göre levhaya etkiyen kuvvetteki değişiklikten belirlenir. Bu işlem için seçilecek levhanın sıvı tarafından tamamen ıslatılmış olması gerekmektedir ($\theta=0$ ve $\cos\theta=1$). Bu şekilde levha üzerindeki kuvvet değişiklikleri hesaplanabilir. Ayrıca yüzey basıncı ölçümlerinde hassasiyeti artırmak için kullanılan levha çok ince seçilebilir. Çok ince bir levhanın seçilmesiyle $t \ll w$ olacaktır. Bu durumlar dikkate alındığında yüzey basıncı;

$$\pi = -\Delta\gamma = -[\Delta F/2(t+w)] = -\Delta F/2w$$

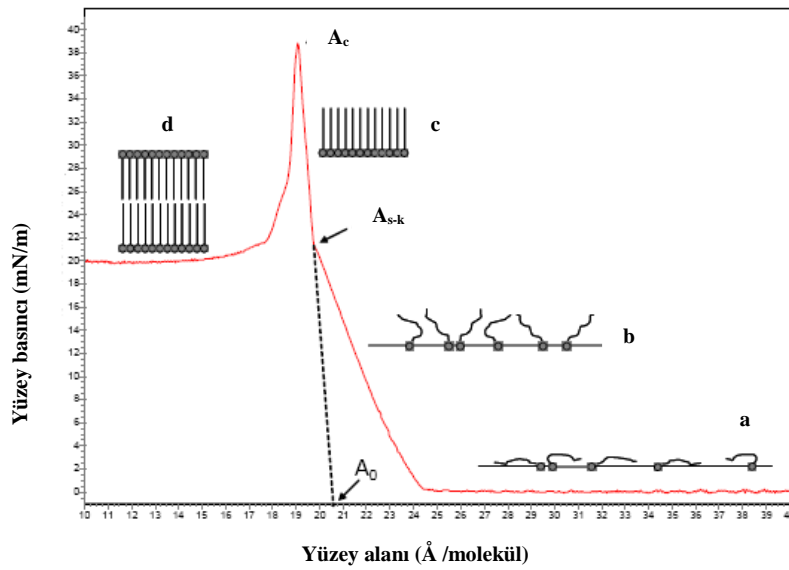
denklemleriyle belirlenebilir. Ayrıca LB denemelerinde kullanılan cihaz yardımıyla levhanın ağırlığı ve suyun kaldırma kuvveti sıfırlanarak elimine edilebilir. Bu nedenle yüzey basıncı, yüzey geriliminde meydana gelen değişikliklerle belirlenir.

d) Amfifilik Materyallerin Yüzey Basıncı-Alan (π -A) İzotermi

Yüzey basıncına karşı yüzey alanı grafiklerinden pek çok bilgi elde edilebilir. Bu grafikler sabit sıcaklıkta elde edildiğinden bunlara izoterm denir. Hem Langmuir yüzen tabaka metodu hem de Wilhelmy levhasıyla ölçülen yüzey basıncı,

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma$$

denklemleriyle verilmektedir. Burada γ_0 saf sıvı yüzeyinin (su) yüzey gerilimi, γ ise tek tabakayla kaplı yüzeyin gerilimidir. Yüzey basıncı ölçümleri yüzeyin morfolojisiyle ilgili önemli ip uçları vermektedir. Örnek olarak amfifilik bir molekül olan palmitik asitin (π -A) izotermi Şekil 3.13’de verilmiştir.



Şekil 3.13. Palmitik asit'e ait yüzey basıncı-yüzey alanı (π -A) izotermi (Scholtmeijer 2005)

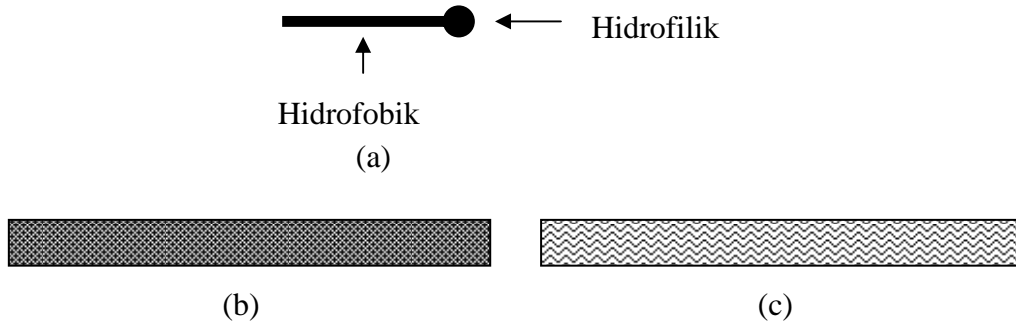
Şekil 3.13’de gösterilen π -A izotermi, tek tabakanın değişik morfolojilere sahip olduğu bazı kısımlardan oluştuğunu göstermektedir. Bu kısımlar katı, sıvı ve gaz fazı olarak isimlendirilmektedir. Büyük yüzey alanlarında yani sıkıştırılmamış tek tabaka, gaz fazı gibi bir morfolojiye sahiptir. Bu durumda, moleküller birbiri ile etkileşebilecek kadar yakınlıkta değildir. Kullanılan basınç ölçme aparatının bile ölçemeyeceği kadar düşük yüzey basınçları, hava-su ara yüzeyinin yüzey gerilimi seyreltik tek tabakanın (sıkıştırılmamış) varlığıyla önemli oranda değişmediğini göstermektedir. Bu gaz fazı şekilde **a** ile gösterilmektedir. Başlangıçta su yüzeyine yatay olarak yönelmiş olan uzun hidrofobik gruplar, LB sistemine ait sıkıştırma bariyerleri ile amfifilik moleküllerin sıkıştırılması ve buna bağlı olarak film yüzeyinin azalması amfifilik

moleküllerin bir biri ile etkileşmeye başladığını ve yüzey basıncının aniden artmasıyla açık bir faz geçişinin olduğu görülmektedir. Bu bölgede amfifilik moleküller, yüzey alanını küçültecek şekilde yüzeyde düz bir şekilde organize olduğundan, hidrofobik kuyruk grupları hava-su ara yüzeyinde yukarı doğru yönlenebilirler. Bu bölgeye iki boyutlu (2D) sıvı faz denir. Bu durumdaki moleküllerin yönlenebilirliği şekilde **b** ile gösterilmiştir. Film yüzey alanının daha da küçültülmesiyle tek tabaka morfolojisi bir iki boyutlu katı faza benzer şekilde sıkı paketlenmiş bir yapıya dönüştüğünde üçüncü faz gözlenir. Bu yapıda molekülün hidrofobik kuyruk grupları birbirine tam paralel olacak şekilde ve yukarı doğru yönlenebilirliğiyle, 2D kristal yapısı oluşmaktadır. Bu durumda oluşan morfoloji daha fazla sıkıştırılamaz ve oluşan yüzey alanı çok küçüldüğünden bu alanın küçük bir miktar değişmesiyle yüzey basıncı çok artar. Moleküllerin bir birine paralel şekilde düzenlenmesinin sonucu oluşan katı faz, kullanılan moleküllerin hidrofobik zincir uzunluğu ile çok az değişiklik gösterir. Katı fazdaki moleküllerin sıkı istiflenmiş hali şekilde **c** ile gösterilmektedir. Bu lineer bölgenin sıfır yüzey basıncına ekstrapolasyonu, limit alan A_0 elde edilmiş olur. Bu alan, sıkı paketlenmiş bir tek tabakada her bir molekül başına düşen yüzey alanını ifade eder. Daha fazla sıkıştırma ile elde edilebilecek yüzey alanı artık değişmez. Ancak belli bir noktadan sonra tek tabaka kırılır (veya çöker) ve bunun sonucunda bir biri üzerine binmiş iki tabaka oluşur (**d**). Tek tabakanın çökme noktası A_c ile gösterilmiştir. Bu noktadan sonra daha fazla sıkıştırılan tek tabaka çöker. Şekil 3.13 ile verilen palmitik asite ait π -A izoterminde sıvı fazdan katı faza geçiş noktası A_{s-k} ile gösterilmiştir. Palmitik asit ve stearik asit gibi amfifilik moleküllerin tekrarlanabilir izotermelerinin elde edilebilir olması, günümüzde bu tür materyallerin yüzey basıncı ölçen cihazların kalibre edilmesinde kullanılmasının başlıca nedenidir.

e) Tek Tabakaların Katı Yüzeyine Transferi

Kaplanacak substratın hidrofilik (suyu seven) veya hidrofobik (suyu sevmeyen) yapısına bağlı olarak, tek tabakanın yüzeye transferinde bazı şartların dikkate alınması gerekir. Bunlardan tek tabaka hazırlamada kullanılacak kimyasal madde ve alt faza bağlı olarak, kaplanacak substratın ilk konumu ve hareket yönü önemli etkenlerdendir.

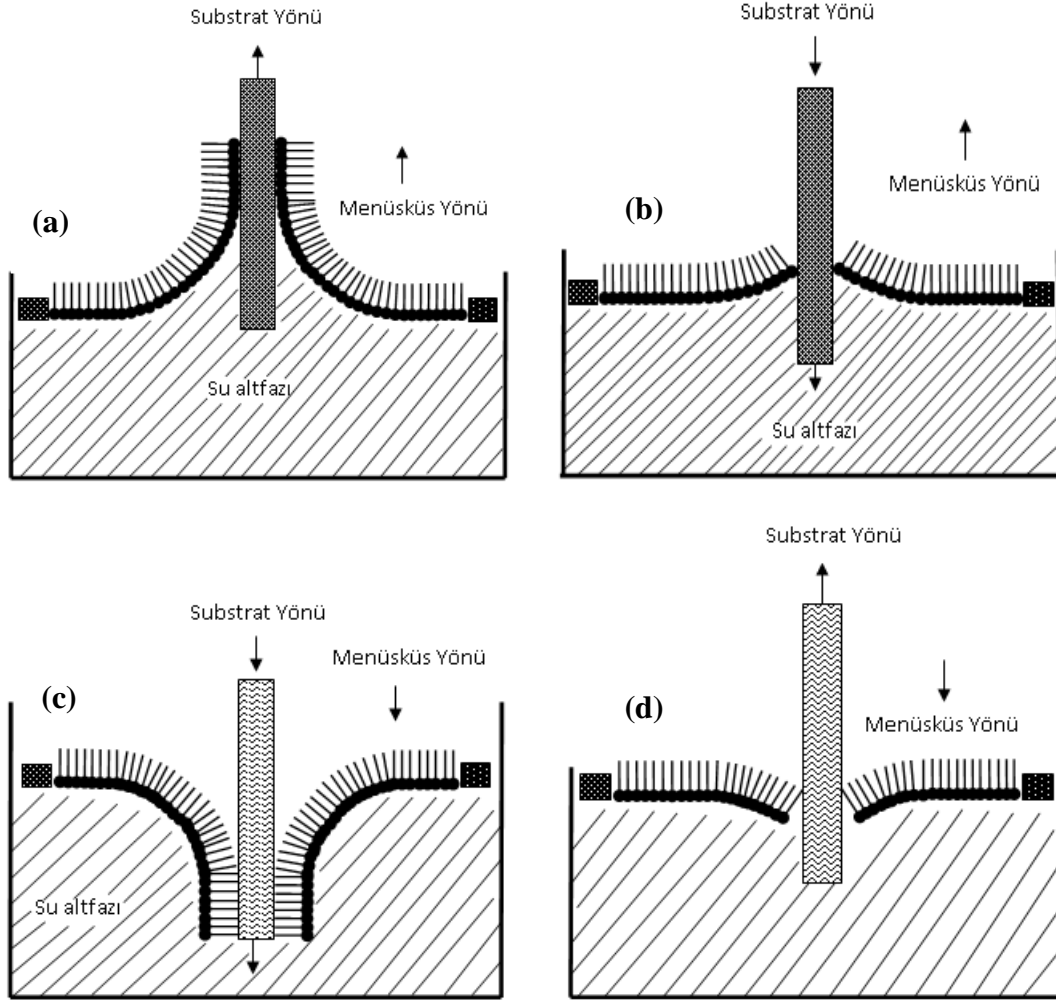
Langmuir, denemelerinde çok iyi temizlenmiş hidrofilik bir substratı, film oluşturulacak amfifilik molekülü alt faz yüzeyine yaymadan önce alt faza daldırdı. Sonra amfifilik molekülün reaksiyona girmeyeceği uygun bir çözücü içerisinde çözülerek, hava-su ara yüzeyine küçük şırınga ile ekledi. Uçucu çözücü olarak kloroform, toluen, sikloheksan, n-hekzan ve petrol eteri gibi organik maddeler kullanılabilir. Uçucu çözücünün uzaklaşmasının ardından (genelde 10-20 dakika bekledikten sonra) bariyerler vasıtası ile alt faz yüzeyinde oluşan tek tabaka sıkıştırıldı. Hidrofilik substrat su yüzeyine göre yukarı doğru çekilerek sabit bir yüzey basıncında oluşan film tabakası katı yüzeye transfer edildi. Sabit bir yüzey basıncının seçilmesi, saf su yüzeyinde oluşan film tabakasının zamanla katı yüzeyine transfer edilmesiyle geride kalan film tabakasının bozulmamasını sağlamaktır. Ticari olarak bulunan Langmuir-Blodgett (LB) film sistemlerinde yüzey basıncını, bariyerlerin hareketini ve yüzey basıncının sabit tutulmasını sağlayan bir bilgisayar programı mevcuttur. LB denemelerinde kullanılan substratlar yüzeyin davranışına bağlı olarak hidrofobik ve hidrofilik özellikte olabilir. LB denemelerinde kullanılan amfifilik bir molekül, hidrofilik ve hidrofobik substratlar Şekil 3.14’de temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.14. Amfifilik bir molekül (a), hidrofilik (b) ve hidrofobik (c) substratların temsili gösterimi

Şekilde amfifilik bir molekül (a) temsili olarak gösterilmiştir. Burada b ile gösterilen substrat hidrofilik, c ile gösterilen substrat ise hidrofobik karaktere sahip substratı temsil etmektedir. Alt faz yüzeyinde oluşan tek tabakaların çeşitli katı yüzeylere transfer edilmesi işlemlerinde, substratın hareket yönüyle tek tabaka kaplı yüzeye herhangi bir

substrat daldırıldığında oluşacak değme açısının (menüsküs) yönü oldukça önemlidir. Bu duruma ait çeşitli alternatifler Şekil 3.15’de temsili olarak gösterilmiştir.



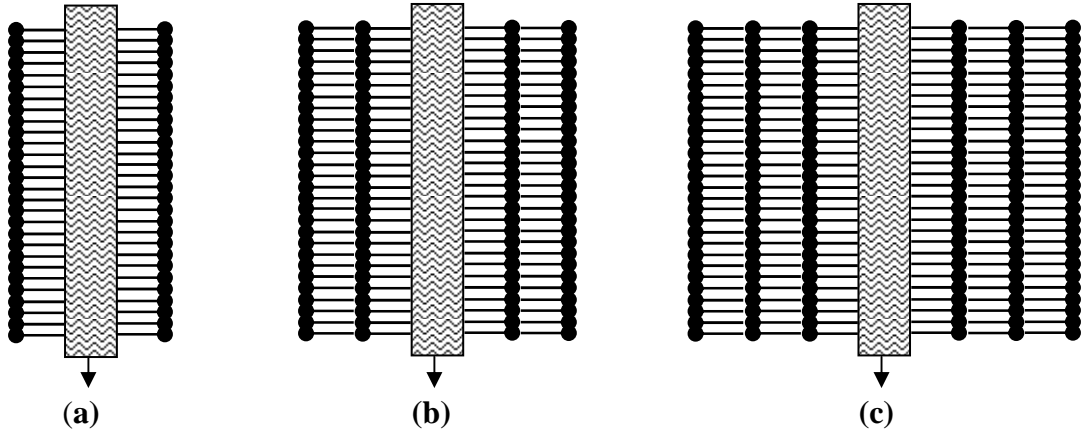
Şekil 3.15. Amfifilik moleküllerin kullanılan substratlara bağlı olarak oluşturduğu menisküsler

Şekil 3.15.a’da verilen daldırma şekli, hidrofilik karakterde bir substrat tek tabaka oluşturulacak materyal saf su alt fazına yayılmadan önce alt faza daldırılmış olup tek tabakanın oluşturulmasından sonra katı yüzeye transferi esnasında substratın hareket yönü yukarıya doğrudur. Şekilden görüleceği gibi oluşan menisküsün yönü de yukarıya doğrudur. Substratın hareket yönüyle oluşan menisküs yönü aynı olduğu için bu durumda tek tabakanın transferi gerçekleşecektir. Şekil 3.15.b’de ise aynı substrat bu

kez saf su alt fazı yüzeyinde tek tabaka oluştuktan sonra üstten daldırılmaktadır. Burada oluşan menüsküs yönü yukarı doğru olup substratın hareket yönü ile ters olduğundan herhangi bir kaplanma yani tek tabaka transferi gerçekleşmez. Bir diğer alternatif ise Şekil 3.15.c'de gösterildiği gibidir. Burada hidrofobik bir substrat, tek tabaka oluşturulacak madde alt faz yüzeyine serildikten sonra substrat aşağı doğru daldırılmaktadır. Bu durumda oluşan menüsküsün yönü, daldırma yönüyle aynı olduğundan tek tabakanın transferi gerçekleşecektir. Şekil 3.15.d'de ise aynı substrat bu kez alt faza daldırıldıktan sonra tek tabaka materyali alt faz yüzeyine yayılıyor ve substrat alt fazdan yukarı doğru hareket ettiriliyor. Burada oluşan menüsküs yönü substratın hareket yönü ile aynı olmadığından tek tabakanın substrat yüzeyine transferi gerçekleşmez. Sonuç olarak eğer LB denemelerinde bir kaplama yapılacaksa, yukarıda bahsedilen noktalara dikkat edilmelidir. Kısaca LB denemelerinde kaplama yapılacağı zaman eğer substrat hidrofobik karakterde ise tercih edilecek durum, tek tabaka oluşturulacak materyal alt faz yüzeyine yayılır ve film oluştuktan sonra substrat aşağı daldırılarak oluşan tek tabakanın substrat yüzeyine transferi gerçekleştirilir. Eğer substrat hidrofilik özellikte ise tek tabaka materyali alt faz yüzeyine yayılmadan önce substrat alt fazın içine daldırılmalı ve ardından film materyali yüzeye yayılarak film oluştuktan sonra substrat yukarı doğru çekilerek substrat yüzeyine oluşan film transfer edilir. Bu hususlar dikkate alınarak yapılan tek ve çoklu LB film kaplamalarında oluşturulacak filmler belirli isimlerle nitelendirilmektedir. Oluşturulacak filmler katı yüzeye kaplanma şekillerine bağlı olarak X, Y ve Z olmak üzere üç çeşittir (Erbil 2006).

f) X-tipi LB film

X-tipi LB film oluşturmak için kullanılacak substrat hidrofobik karakterde olmalıdır. Bunun için ilk tabaka, substrat filmin olduğu yüzeye yukardan daldırılarak film transferi gerçekleştirilir. Bu durum Şekil 3.16'da verilmiştir.



Şekil 3.16. X-tipi LB filmin şematik gösterimi

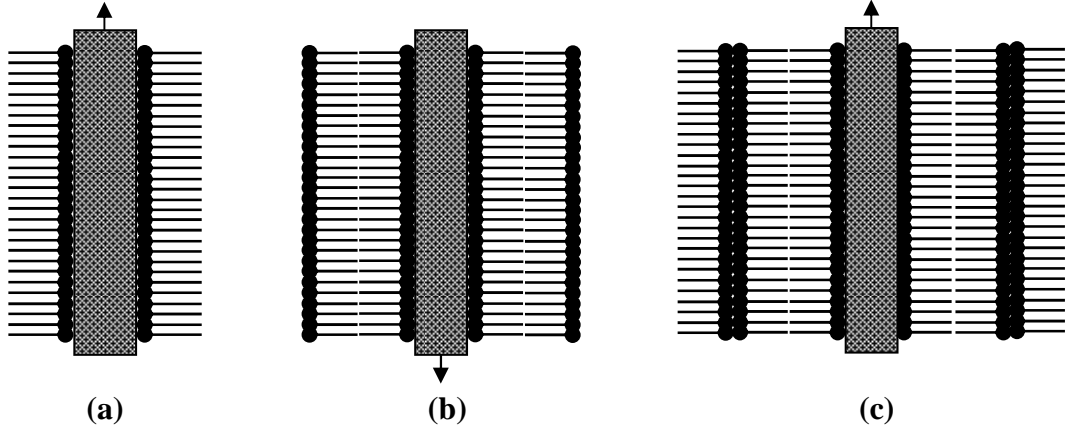
Bu kaplama şeklinde amfifilik molekülün hidroforobik kısmı substratın yüzeyine gelecek şekilde kaplanır. İlk tabaka substrat yüzeyine transfer edildikten sonra ikinci tabaka aynı şekilde diğer tabakanın üzerine kaplanabilir. Bu durumda tabakada birinci tabaka kaplandıktan sonra hidrofilik olan yüzeye amfifilik molekülün hidroforobik kısmı gelecek şekilde bir kaplama gerçekleşir. İki kat kaplı X-tipi LB film Şekil 3.16.b’de verilmiştir. Bundan sonra kaplanacak diğer tabakalarda oluşacak etkileşmeler ikinci tabakada olduğu gibi olacaktır. Şekil 3.16.c’de üç katlı X-tipi LB film verilmiştir.

g) Y-tipi LB film

Y-tipi LB film hem hidroforobik hem de hidrofilik substratlara uygulanabilir olması bakımından diğerlerine nazaran daha kullanışlıdır. Bu nedenle literatürde yer alan LB denemelerinde hazırlanan filmler genelde Y-tipi’dir.

Hidrofilik substrat

Hidrofilik substrat yüzeyinde hazırlanacak olan Y-tipi tek ve çoklu tabaka LB filmleri temsili olarak Şekil 3.17’de verilmiştir.

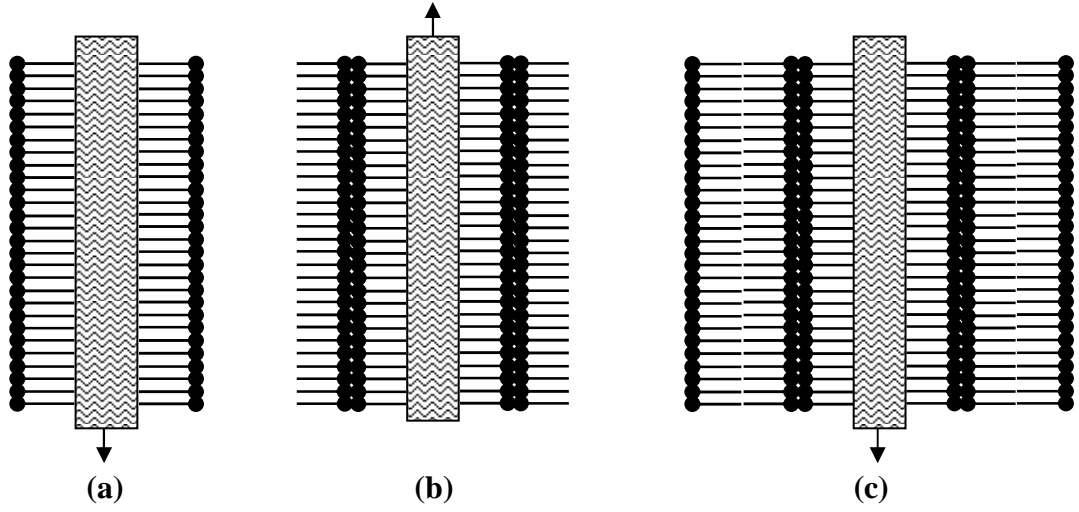


Şekil 3.17. Hidrofilik substrat yüzeyine Y-tipi LB film kaplamasının şematik gösterimi

Burada hidrofilik substrat, saf su alt fazı yüzeyinde tek tabaka oluşturulmadan önce alt faza daldırılır. Daha sonra, tek tabaka hazırlandıktan sonra substrat yukarı doğru çekilerek substrat üzerine tek tabaka Y-tipi LB film (a) hazırlanmış olur. Eğer ikinci tabaka kaplanmak isteniyorsa tek tabaka kaplı substrat, yukarıdan aşağıya doğru saf su alt fazı yüzeyine daldırılarak ikinci tabaka (b) kaplanmış olacaktır. Bu şekilde istenirse üçüncü tabakada (c) atılabilir. Yani, bu LB film tipinde, ilk kaplamadan sonra substrat alt faza daldırıldıktan sonra yüzeyde tek tabaka hazırlanır, substrat yukarı doğru hareket ettirilerek ikinci tabaka kaplanır. Bu şekilde bir yukarı bir aşağı olmak üzere istenilen sayıda kaplama yapılabilir.

Hidrofobik substrat

Y-tipi LB film bu kez hidrofobik bir substrat yüzeyinde oluşturulmaktadır. Bu maksatla öncelikle tek tabaka materyali alt faz yüzeyine yayılır. Ardından oluşturulan film, substrat üstten daldırılarak substrat yüzeyine transfer edilir. Bu durum Şekil 3.18'de temsili olarak gösterilmiştir.

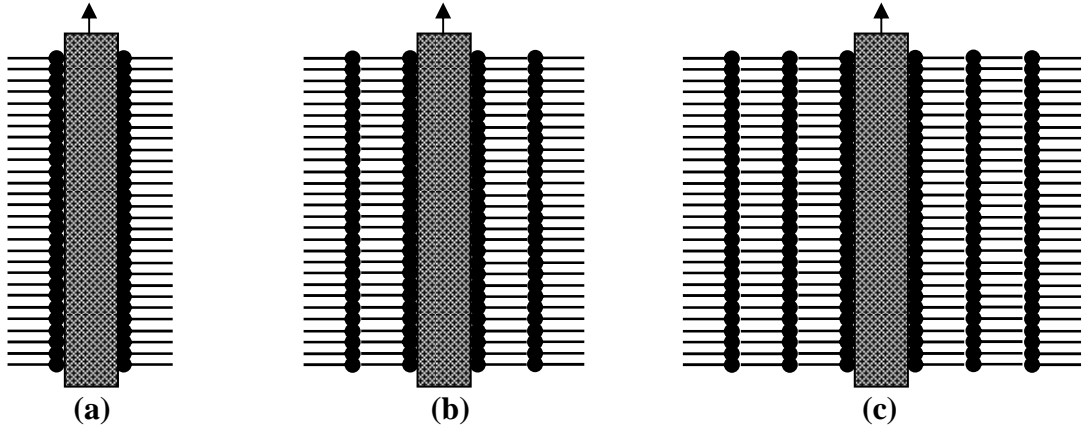


Şekil 3.18. Hidrofobik substrat yüzeyine Y-tipi LB film kaplamanın şematik gösterimi

Burada da hidrofilik substrata uygulanan prosedürün aynısı yapılacaktır. Ancak ilk daldırmanın yönü üstten aşağı olacaktır. Bu şekilde substrat yüzeyine ilk olarak hidrofob kısımların tutturulmasıyla kaplamalar gerçekleştirilir.

h) Z-tipi LB film

Bu tip bir LB filmde kullanılacak substrat hidrofilik yüzeye sahip olmalıdır. Alt faz üzerine tek tabaka materyali yayılmadan önce substrat alt faza daldırılır. Daha sonra tek tabaka materyali su yüzeyine yayılarak film oluşturulur. Ardından substrat yukarı doğru hareket ettirilerek hava-su ara yüzeyinde oluşmuş tek tabaka substrat yüzeyine transfer edilmiş olur. Bu durum Şekil 3.19'daki gibi şematize edilebilir.



Şekil 3.19. Z-tipi LB filmin şematik gösterimi

Şekil 3.19.a’da gösterildiği gibi ilk tabaka substrat yüzeyine transfer edildikten sonra ikinci tabaka hidrofobik yüzeye kaplanacaktır. Başlangıçta hidrofilik yüzeyden başlanarak sonraki bütün tabakalar hidrofobik yüzeye transfer edilecek şekilde bir kaplama olayı gerçekleşir. Şekil 3.19’da iki tabakalı (b) ve üç tabakalı (c) Z-tipi LB filmler kaplanmış yüzeylerin temsili gösterimi verilmiştir.

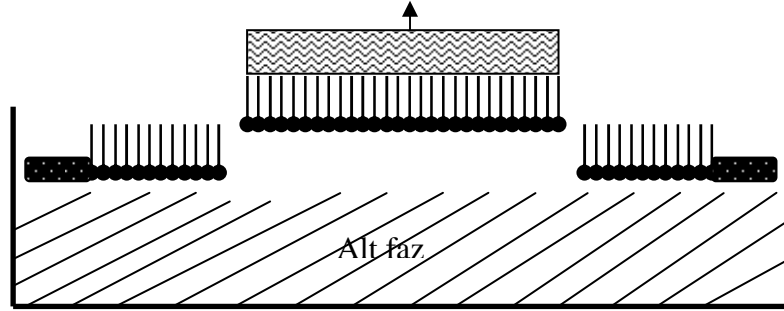
i) LB Film Kalitesi

Oluşturulan LB filmlerin kalitesi ve her hangi bir yüzeye kaplanan miktar, transfer oranı (TR) ile verilir. Transfer oranı,

$$TR = \frac{\text{Sabit basınçta tek tabakadan transfer edilen yüzey alanı}}{\text{Alt faza daldırılan substratın yüzey alanı}}$$

şeklinde ifade edilmektedir. İdeal bir transfer olayı için TR değeri 1,0’ eşit olacaktır. Transfer oranı, LB filmi ile kaplanan filmin yüzeyinin pürüzsüzlüğü arasında bir bağ kurulabileceğini belirtmektedir. Bu nedenle düz olmayan yüzeylere de LB film uygulanabilir. Transfer oranı bire ne kadar yakınsa, filmin kalitesi o kadar iyi olacaktır. Oldukça sağlam tek tabakalar için Langmuir-Blodgett film tekniğini kullanmak oldukça zordur. Bu tür sistemler için yatay kaplama olarak bilinen Langmuir-Schaefer (LS) tekniği uygulanır (Scholtmeijer 2005). Bu yöntemde substrat, hava-su ara yüzeyinde

oluşan tek tabakaya paralel bir şekilde substrat yüzeydeki tek tabakaya değecek kadar yaklaştırılır. Bu şekilde tek tabaka yüzeyine transfer edilir (Şekil 3.20).

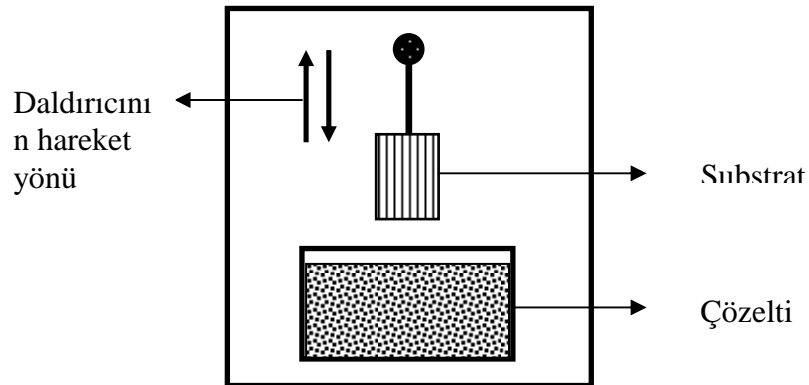


Şekil 3.20. Langmuir-Schaefer film transferinin şematik gösterimi

Langmuir-Schaefer sisteminde tek tabakanın transfer edileceği substratın hidrofobik karakterde olması gerekmektedir. Bu yöntem hidrofilik karakterde olan bir substrat yüzeyine uygulanamaz.

3.4.2.b. Daldırarak Kaplama (Dip-Coating) Film Tekniği

Daldırarak kaplama tekniği, basitçe Şekil 3.21’de gösterildiği gibi şematize edilebilir.

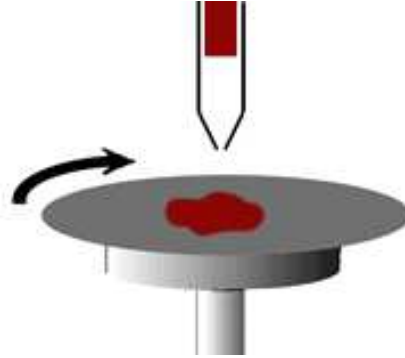


Şekil 3.21. Daldırarak kaplamanın şematik gösterimi

Daldırarak kaplama oldukça homojen filmler üretmek için kullanılan basit bir yöntemdir. Burada temiz substrat istenilen hareket hızında çözelti içine daldırılır ve aynı hızda çözülden çıkarılır. Bu şekilde yapılan kaplamada substratın her iki tarafı da kaplanır. Substratı çözültiye daldırma ve çıkarma hızı filmin kalınlığını etkilemektedir. Yüksek hızlarda daha kalın film elde edilirken, düşük hızlarda ise daha ince filmler elde edilebilmektedir.

3.4.2.c. Döndürerek Kaplama (Spin-Coating) Film Tekniği

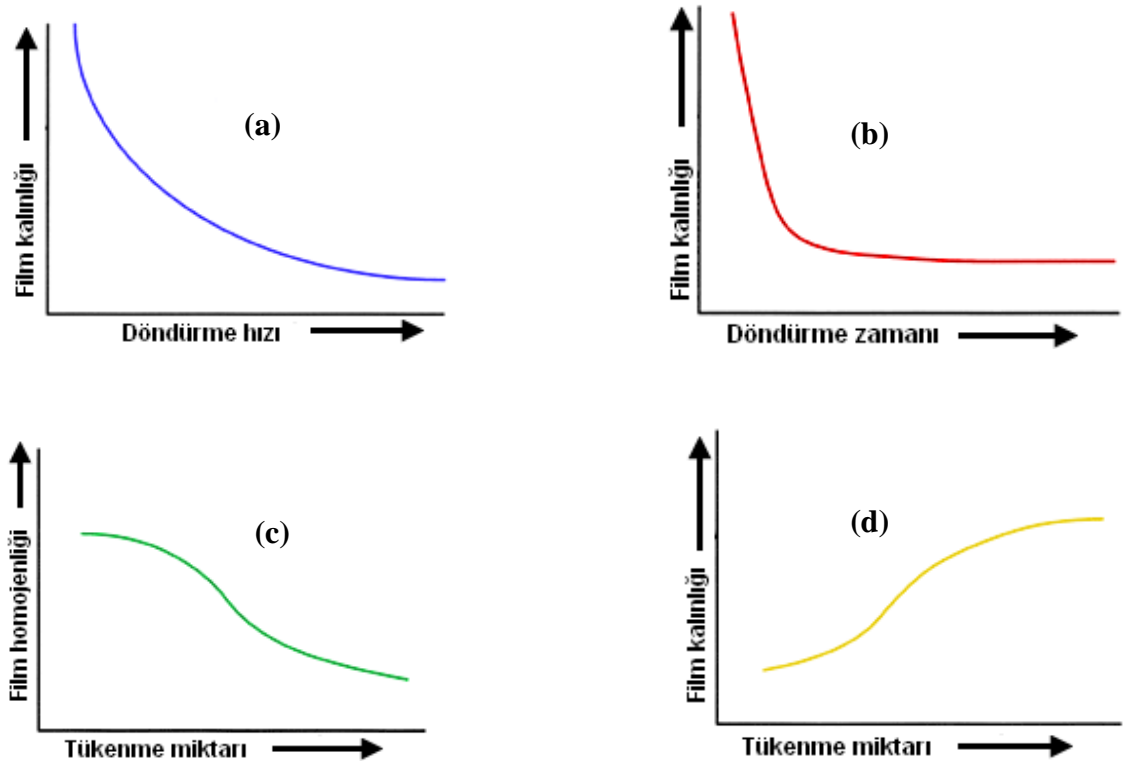
Spin-coating film hazırlama tekniği son yıllarda ince film hazırlamada oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Bu tekniğin esasđ, kaplanmasını istediğimiz maddeyi ihtiva eden çözülden bir miktar bir substrat yüzeyine damlatıp, sonra yüksek hızlarda döndürülmesinden oluşmaktadır. Döndürme esnasındaki merkez kaç kuvveti sıvının substrat yüzeyine ince bir film şeklinde yayılmasına neden olmaktadır. Basit bir spin-coating film kaplama sistemi Şekil 3.22’de verilmiştir.



Şekil 3.22. Basit bir döndürerek kaplam sistemi

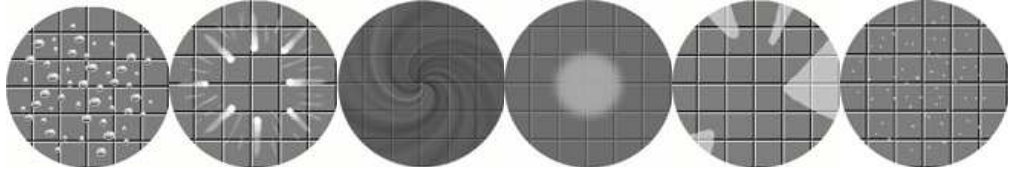
Elde edilen filmin kalınlığı ve diğer özellikleri, filmi hazırlanacak çözültinin viskozitesine, kuruma hızına, katının oranı, yüzey gerilimine bağlıdır. Ayrıca döndürerek kaplama prosesi için seçilen son dönme hızı, ivme ve çözücünün buharlaşması gibi faktörler de film kalınlığını etkilemektedir. Döndürerek kaplamada en önemli faktörlerden biri kolaylıkla tekrarlanabilir olmasıdır. Bu film hazırlama

teknğinde, çözeltiye ve çevirme hızı gibi bazı parametrelere bağlı olarak film yapısında değişiklik gözlenmektedir. Şekil 3.23’de verilen grafikler çeşitli proses parametrelerine bağlı olarak filmin genel durumuyla ilgili bilgiler vermektedir. Çoğu viskoz maddeler için film kalınlığı, döndürme hızı (Şekil 3.23.a) ve döndürme zamanıyla (Şekil 3.23.b) ters orantılıdır. Eğer kuruma hızı çok yüksek ise, film homojen bir şekilde oluşamayacağından, filmin homojenliği tükenme miktarının artışıyla bir azalma gösterecektir (Şekil 3.23.c). Buna karşın filmin kalınlığıyla (Şekil 3.23.d) filmin tükenme miktarı yaklaşık olarak orantılıdır. Bir başka ifadeyle tükenme miktarıyla film kalınlığı arasında tam olmasa da doğrusal bir ilişki vardır.



Şekil 3.23. Döndürerek kaplama tekniğinde çeşitli parametrelerin film kalitesi üzerine etkileri

Döndürerek kaplama işlemlerinde bazı problemlerden dolayı istenilen nitelikte filmler hazırlanamayabilir. Döndürerek kaplanan filmlerde rastlanan bazı istenmeyen durumlar Şekil 3.24’de verilmiştir.



Şekil 3.24. Döndürerek kaplama film tekniğindeki bazı istenmeyen durumlar

Yukarıda verilen şekiller homojen ve kaliteli spin-coating film hazırlanamadığı durumlarda ortaya çıkmaktadır. Substrat yüzeyi film materyaliyle tam kaplanamayabilir, film yüzeyinde hava boşlukları oluşabilir veya çatlaklar oluşabilir. Bunlar döndürülerek yapılacak film kaplamalarında filmlerde istenmeyen durumlardır.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Dye/polimer sistemlerinin optik bilgi depolayıcıları, optik sinyal prosesleri ve ışığın frekansının dönüştürülmesi gibi çok sayıda optoelektronik uygulamalara sahip olduğu belirtilmiştir (Priimagi *et al.* 2005). Bununla birlikte dye/polimer sistemleri lazer teknolojisinde, aktif lazer ortamı olarak kullanılmaktadır (Singh *et al.* 2003). Bu tür sistemler inorganik sistemlerle kıyaslandığında, tasarlanan bir sistem için dye/polimer sisteminin optik özellikleri kolaylıkla ayarlanabilir olması büyük avantaj sağlamaktadır (Priimagi *et al.* 2005). Dye/polimer sistemlerinin uygulamalarının çok sayıda olması bu sistemlerin nonlineer optik, floresans ve fotokromik özelliklerinden ileri gelmektedir (Bosshard *et al.* 1995 ve Delaire *et al.* 2000). Dye/polimer sistemleri üzerine yapılan çalışmaların çoğunda, dye moleküllerinin optik özellikleri polimerlerle kolaylıkla kontrol edilebilmektedir. Yüksek konsantrasyonlarda agregat yapılarının olduğu bilinen dye bileşiklerinin agregasyonu polimerlerin ilavesiyle önlenebilmektedir. Dye bileşikleri ile polimerlerin bir araya getirilmesi farklı yollarla sağlanabilmektedir (Priimagi *et al.* 2005). Sıklıkla kullanılan yöntem aktif dye bileşiğinin polimer sistemi içerisinde çözünmesi şeklinde gerçekleştirilmektedir.

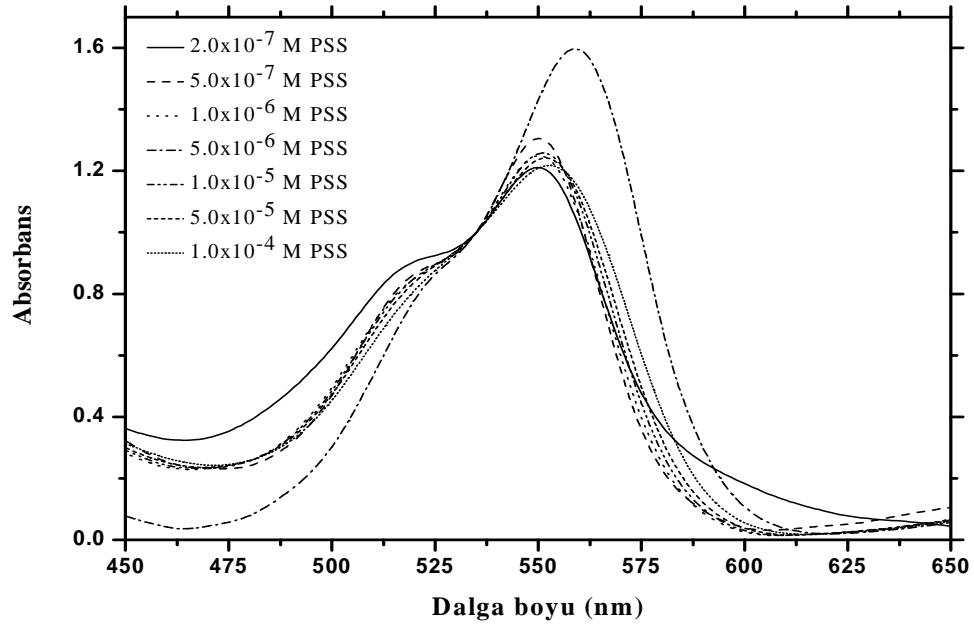
Bu tez çalışmasında yer alan deneysel sonuçlar, PyB ve PyY bileşiklerinin çeşitli polimerlerle birlikte katı yüzeylerde filmlerinin, çeşitli film hazırlama teknikleri ile cam substrat yüzeyinde oluşturulması ve optik özelliklerinin spektroskopik tekniklerle incelenmesinden oluşmaktadır. Bu filmlerin absorpsiyon ve floresans spektrumlarının, floresans ömürlerinin belirlenmesi için spektroskopik ölçümler gerçekleştirildi. Hazırlanan filmlerin yüzeyleri AFM ile incelendi. Ayrıca pyronin bileşiklerinin Langmuir-Blodgett (LB) filmleri hazırlandı. LB filmlerin hazırlanmasında pyronin bileşiklerine katkılı olarak amfifilik karakterde olan stearik asit (SA) kullanıldı. Bunun yanı sıra pyronin bileşiklerini alt fazdan SA film tabakasına adsorpsiyonu ile LB filmleri hazırlandı. Hazırlanan bu LB filmlerin optik karakterizasyonu spektroskopik tekniklerle yapıldı. Ayrıca SA Y-tipi LB film ile kaplanan hidrofobik ve hidrofilik cam yüzeyine pyronin bileşiklerinin çözelti ortamından zamana bağlı adsorpsiyonu, absorpsiyon spektroskopisi tekniğiyle incelenmiştir.

4.1. Pyronin/PSS Filmleri

Pyronin bileşiklerinin PSS polimeri ile etkileşiminden bahsetmeden önce, PSS gibi polimerlerin (polielektrolit), organik moleküllerin (özellikle dye bileşiklerinin) moleküler davranışı üzerine etkisinden bahsedecek olursak, polielektrolit yapılar polimer zincirinde buldukları aktif bölgeler (iyonlaşabilen gruplar) çoğu organik ve inorganik moleküllerle elektrostatik etkileşim içindedir. Karşıt yüke sahip organik moleküllerin polielektrolit yüzeyine elektrostatik etkileşimler sonucu adsorplanması o bileşiğin moleküler yöneliminde farklılıkların oluşmasına neden olacaktır. Fakat polielektrolitler bu etkileri bütün konsantrasyonlarında net bir şekilde göstermeyebilir. Bu nedenle bu tür polimerlerin moleküler etkileşimlerde etkin olduğu veya istenilen etkiyi sağlayacağı konsantrasyonunun belirlenmesi çok önemlidir. Yapılan araştırma çalışmalarında ortamda bulunan polielektrolit konsantrasyonu ayarlanarak organik moleküllerin (özellikle dye bileşiklerinin) ilgili sistemde moleküler dağılımı veya moleküler düzenlenmeleri değiştirilerek uygun ortamlar veya sistemler hazırlanabilmektedir. Örneğin, polielektrolit konsantrasyonu çok yüksek olması, dye bileşiklerinde gözlenen moleküler agregasyonu önlerken bunun aksine düşük konsantrasyonda, dye bileşiklerinin agregasyonuna neden olmaktadır (Peyratout and Daehne 2002).

Bu çalışmada pyronin bileşiklerinin polimerlerle birlikte katı yüzeyde nasıl bir etkileşim içinde olduğu veya bir başka ifadeyle pyronin bileşiklerinin moleküler davranışını nasıl etkileyeceğini belirlemek amacıyla, öncelikle ilgili polielektrolitin konsantrasyonu değiştirilerek sabit bir konsantrasyonda pyronin bileşiklerinin moleküler davranışının bu değişimden nasıl etkilendiği belirlenmiştir. Bu amaçla pyronin/PSS filmleri hazırlandı. Bu filmler hazırlanırken çok ince film elde edilebilen (~10-50 nm) döndürerek kaplama (spin-coating (SC)) film tekniği kullanıldı. Bu çalışmada genel olarak literatürde sıklıkla yer alan ve yaygın teknolojik uygulama alanı bulabilen dye bileşiklerinin agregat yapılarının pyronin/polimer sistemleri için cam substrat yüzeyinde oluşturulması ve spektroskopik tekniklerle optimum şartlarının belirlenmesi üzerinde duruldu. PSS ile pyronin bileşiklerinin katı yüzeylerde etkileşimi incelenirken öncelikle pyronin

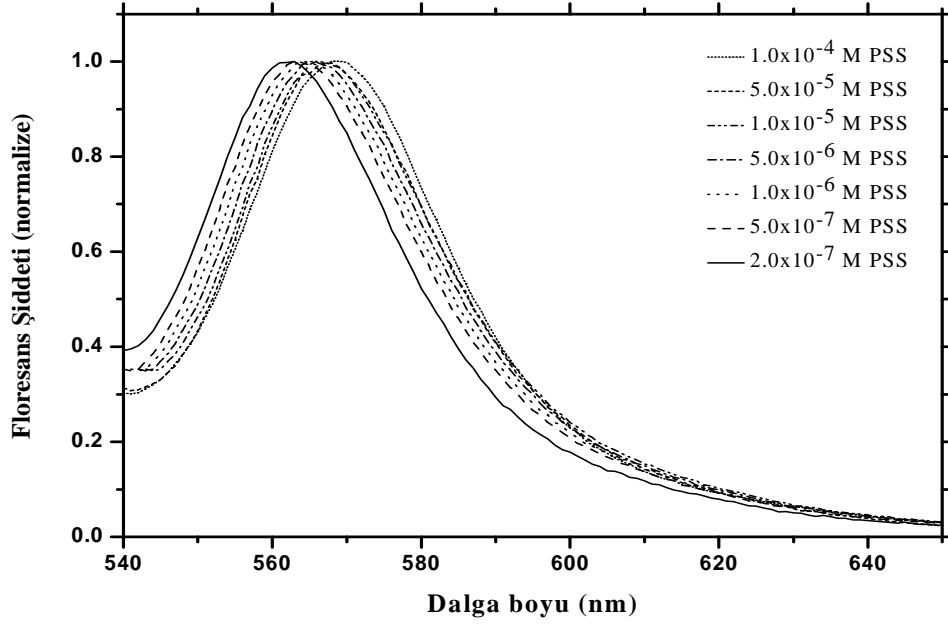
konsantrasyonu sabit tutularak, PSS konsantrasyonu kademeli olarak değiştirilerek filmler hazırlandı. Burada PyB ve PyY konsantrasyonu $2,5 \times 10^{-5}$ M olarak seçilirken PSS konsantrasyonu $2,0 \times 10^{-7}$ M'dan $1,0 \times 10^{-4}$ M'a kadar kademeli olarak artırıldı. PSS için verilen aralıkta tercih edilen konsantrasyon değerleri grafikler üzerinde verilmiştir. PyB'nin değişik PSS konsantrasyonları ile çözeltileri hazırlandı ve bu bileşimlerden SC tekniği ile temiz cam yüzeyine film şeklinde kaplandı. Hazırlanan bu filmlerin absorpsiyon spektrumları Şekil 4.1.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1.1. PyB'nin ($[PyB]=2,5 \times 10^{-5}$ M) değişik PSS konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmlerinin absorpsiyon spektrumları

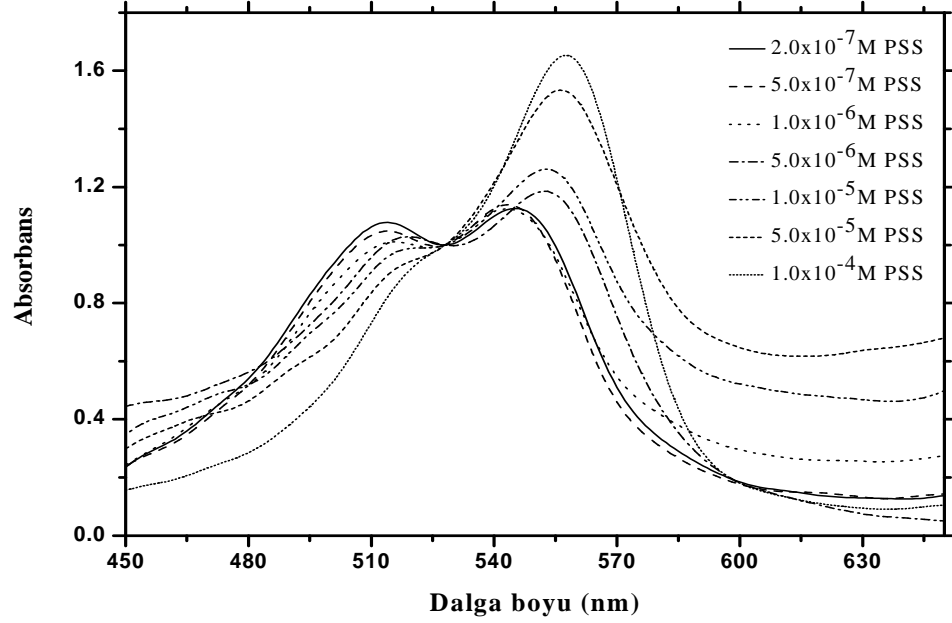
Şekil 4.1.1'de verilen absorpsiyon spektrumlarından $2,0 \times 10^{-7}$ M PSS varlığında hazırlanan filmin absorpsiyon spektrumu dikkate alındığında, absorpsiyon maksimumu 550 nm'de olan bir absorpsiyon bandı vardır. Pyronin bileşikleriyle ilgili yapılan çalışmalar dikkate alındığında, bu absorpsiyon bandının monomerik PyB moleküllerinin absorpsiyon bandı olduğu belirlendi (Onganer and Arık 2003). Bunun yanı sıra, monomer bandına kıyasla daha kısa dalga boylu bölgede yaklaşık 520 nm civarında bir absorpsiyon omzunun olduğu görülmektedir. Oluşan bu absorpsiyon omuzu, PyB moleküllerinin agregat yapılarına ait absorpsiyon bandı olabilir. Çünkü dye agregatları bu bileşiklerin monomer bandına kıyasla daha uzun veya kısa dalga boylu bölgelerde

oluşacak yeni absorpsiyon bantlarıyla karakterize edilirler (Kasha 1963). Bu durum dikkate alındığında, 520 nm civarında oluşan absorpsiyon bandının PyB'nin agregat bandı olabilir. Bu bandın durumuyla ilgili kararın verilebilmesi için, PSS miktarına bağlı olarak örneklerin hazırlanması ve bu örneklerin floresans ölçümlerinin yapılması önemlidir. Verilen spektrumlar dikkatle incelendiğinde, PSS konsantrasyonunun $2,0 \times 10^{-7}$ M'dan $1,0 \times 10^{-4}$ M'a kademeli değiştirilmesi filmlerin absorpsiyon özelliklerinde değişikliğe neden olmuştur. 550 nm'de yer alan monomerin absorpsiyon bandının yaklaşık 558 nm'ye kaymasına ve 520 nm civarında oluşan bandın zayıflamasına neden olmuştur. PyB'nin polimer konsantrasyonuna bağlı olarak monomer bandının absorpsiyon maksimumunun 8 nm kırmızıya kayması, polimer miktarının değişmesiyle oluşan polarite farkının bir sonucudur. Ayrıca moleküler eksiton teorisi dikkate alınarak 520 nm'de yer alan bandın polimer konsantrasyonuyla değişmesi bu absorpsiyon bandının PyB moleküllerinin paralel moleküler düzenlenmeye sahip H-agregat bandı olduğu söylenebilir. Bu teoriye göre H-agregatların floresans özelliklerinin olmadığı ve sistemin floresans şiddetinde bir azalmaya neden olduğu belirtilmiştir (Bujdak and Iyi 2005). Absorpsiyon spektrumlarından elde edilen sonuçlardan, filmlerde monomer yapının baskın olması filmin floresans yapabilme kabiliyetini artıracaktır. Bu durum filmlerin floresans spektrumları alınarak incelendi (Şekil 4.1.2).



Şekil 4.1.2. PyB'nin ($[PyB]=2,5 \times 10^{-5}$ M) farklı PSS konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmlerinin normalize edilmiş floresans spektrumları ($\lambda_{ex}=500$ nm)

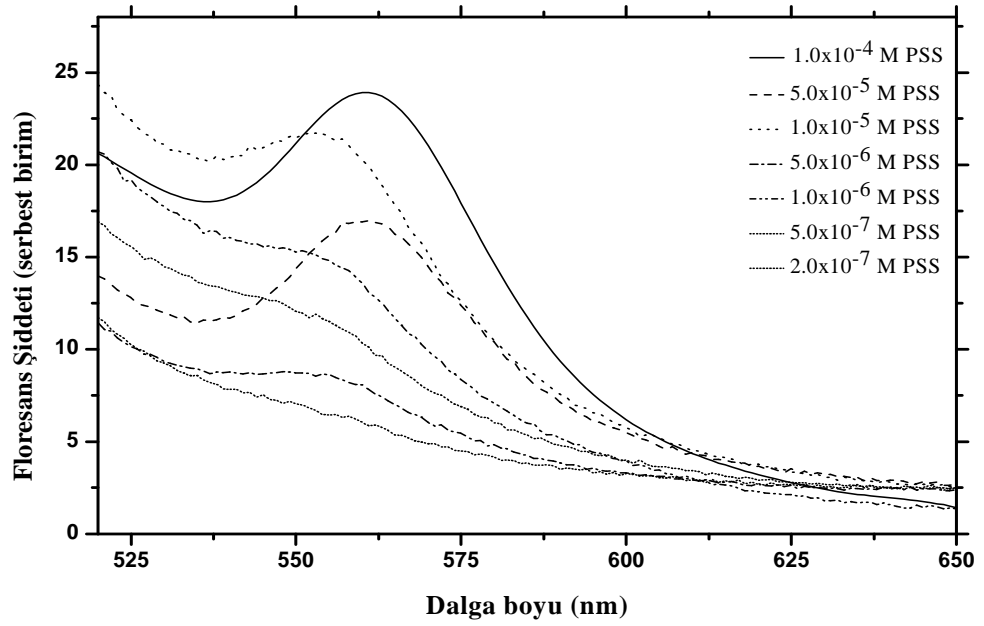
Şekil 4.1.2'de verilen floresans spektrumları uyarma dalga boyu (Excitation Wavelength) 500 nm'de ve oda şartlarında kaydedilmiştir. Hazırlanan filmlerin hepsinin floresan özelliğine sahip olduğu belirlenmiştir. Kaydedilen spektrumlar normalize olarak verilmiştir. PSS konsantrasyonu $2,0 \times 10^{-7}$ M olduğu filmin floresans spektrumunun emisyon maksimumu 562 nm'de yer almaktadır. Filmlerde PSS konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-4}$ M'a kadar değiştirilmesi, emisyon maksimumunun 568 nm'ye kaymasına neden olmuştur. Emisyon maksimumunda gözlenen bu spektral kayma PyB'nin monomer bandının absorpsiyon maksimumunun spektral kaymasına paralel olarak gerçekleşmiştir. Burada ortamda olduğu belirlenen H-agregat yapının filmlerin floresans özelliğinde çok fazla bir değişikliğe neden olmamıştır. Yapı bakımından moleküler etkileşmelere daha duyarlı olan PyY bileşiğinin değişen PSS miktarıyla moleküler davranışının nasıl olduğu, hazırlanan filmlerin incelenmesiyle belirlendi. PyY'nin değişik PSS konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmlerine ait absorpsiyon spektrumları Şekil 4.1.3'de verilmiştir.



Şekil 4.1.3. PyY'nin ($[PyY]=2,5 \times 10^{-5}$ M) farklı PSS konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmlerin absorpsiyon spektrumu

PyY/PSS filmlerinden alınan absorpsiyon spektrumlarından polimer konsantrasyonunun etkisi daha net olarak görülmektedir. PSS'nin $2,0 \times 10^{-7}$ M konsantrasyonunda hazırlanan filmin absorpsiyon spektrumu incelendiğinde, dalga boyu maksimumları 545 nm'de ve 514 nm'de olan iki absorpsiyon bandının varlığı görülmektedir. Seyreltik PyY'nin sulu çözeltilerinden alınan absorpsiyon spektrumlarında PyY'nin monomerik absorpsiyon bandı 547 nm'de oluştuğu belirtilmiştir (Meral 2004). Buna göre 545 nm de yer alan absorpsiyon bandı PyY'nin monomer bandıdır. 514 nm'de absorpsiyon maksimumuna sahip band moleküler eksiton teorisine göre PyY'nin H-agregat bandı olması gerekmektedir. Absorpsiyon maksimumları belirtilen bu bantların, birbirine göre dengesi, ortamda bulunan PSS miktarına oldukça bağlıdır. Dikkat edilirse ortamda PSS miktarının artması 514 nm'de yer alan agregat bandının şiddetini azaltırken, 545 nm'de yer alan monomer bandının şiddetini artırmıştır. Şekil 4.1.3 dikkate alındığında bu değişimin özellikle PSS konsantrasyonunun yaklaşık $1,0 \times 10^{-5}$ M olduğu durumda hazırlanan filmde daha açık bir şekilde görülmektedir. Bunun yanı sıra PSS konsantrasyonunun artışına bağlı olarak PyB'de olduğu gibi PyY'nin filmlerinde de monomerin absorpsiyon maksimumu kırmızıya kaymıştır. Başlangıçta 545 nm'de olan monomer bandı yüksek PSS konsantrasyonunda 557 nm'de oluşmuştur. Bu durum

PyB/PSS sisteminde belirtildiği gibi PSS miktarıyla polaritenin değişmesinin bir sonucudur. 514 nm de gözlenen absorpsiyon bandının PyY'nin H-agregat bandı olduğu, bu tür agregatların floresans özelliğinin olmaması dikkate alınarak filmlerin floresans spektrumlarının incelenmesiyle belirlenebilir. PyY/PSS karışımının SC filmlerinin oda şartlarında kaydedilen floresans spektrumları Şekil 4.1.4'de verilmiştir.

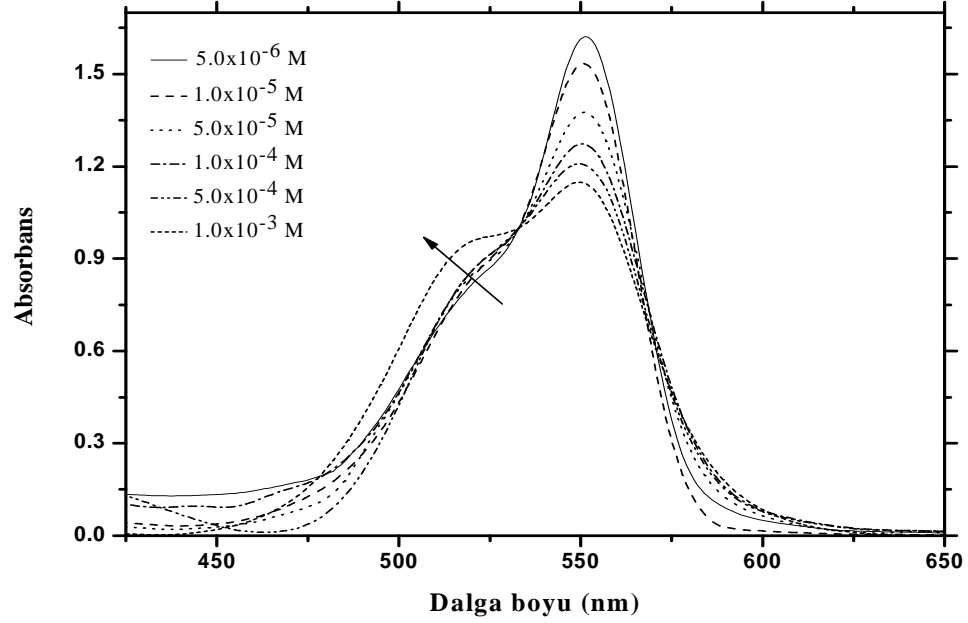


Şekil 4.1.4. PyY'nin ($[PyY]=2,5 \times 10^{-5}$ M) değişik PSS konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmlerin floresans spektrumları ($\lambda_{ex}=500$ nm)

Şekil 4.1.4'de verilen spektrumlardan H-agregat yapının gerçekleştiği filmlerin floresans şiddetindeki azalmadan anlaşılmıştır. Monomerik yapının daha baskın olduğu filmlerde, floresans bandının daha şiddetli olduğu görülmektedir. Düşük PSS konsantrasyonlarında elde edilen floresans bandının maksimumu 554 nm'de oluşurken, dengenin tamamen monomere kaydığı $1,0 \times 10^{-4}$ M PSS konsantrasyonunda hazırlanan filmin floresans bant maksimumu 561 nm'de oluşmuştur. Floresans çalışması sonucunda elde edilen spektral verilerden PyY/PSS filmlerinin absorpsiyon spektrumlarında 514 nm'de oluşan absorpsiyon bandının PyY'nin H-agregat bandı olduğu kesinleşmiştir. Literatürde PSS ile yapılan bu tür çalışmalarda değişik polimer/dye oranları kullanılarak dye bileşiklerinin optik özelliklerinde meydana gelen değişiklikler rapor edilmiştir. Peyratout ve çalışma grubu sulu ortamda moleküler

agregatların oluştuğu bilinen 1,1-dietil-2-2-siyan (PIC)'in dye bileşiğinin PSS ile katı yüzeylerde etkileşimi, absorpsiyon ve floresans spektroskopi tekniği ile incelenmiştir (Peyratout *et al.* 2002). Belirli P/D (**p**olimer/**d**ye) oranlarında SC filmleri oluşturularak, bu filmlerin optik özellikleri absorpsiyon ve emisyon spektrumlarıyla incelenmiştir. İlave edilen polielektrolitin miktarına bağlı olarak üç farklı durumun ortaya çıktığı rapor edilmiştir. Filmlerde aşırı PIC bileşiğinin olması, PIC monomerleri ile dengede olan 565 nm'de absorpsiyon bandına sahip ve floresans özelliği olmayan PIC agregat formu arasında bir dengenin olduğunu belirtmiştir. PSS miktarının artırılmasıyla, PIC bileşiğinin 572 nm'de keskin bir absorpsiyon bandı ve 577 nm'de de bir J-agregat formunun oluştuğu ifade edilmiştir. Filmlerde aşırı PSS'nin bulunması, PIC moleküllerinin monomerik şekilde birbirinden bağımsız olarak polielektrolit zinciri üzerinde adsorplandığı belirtilmiştir (Peyratout *et al.* 2002). Pyronin bileşikleriyle değişik konsantrasyonlarda PSS ile hazırlanan filmlerde, artan PSS konsantrasyonunun pyronin bileşiklerinin monomerik formda kalmasına neden olduğu, bunun aksine düşük konsantrasyonlarda PSS'nin pyronin bileşiklerinin floresans özelliği olmayan H-agregat formlarının oluşmasına neden olduğu belirlendi. Elde edilen bu sonuçlar ışığında, PSS konsantrasyonu değiştirilerek pyronin moleküllerinin SC filmlerinde, agregat-monomer dengesinin rahatlıkla kontrol edilebileceği belirlendi. Bu şekilde filmlerin floresans özelliği de istenilen şekilde değiştirilebilir.

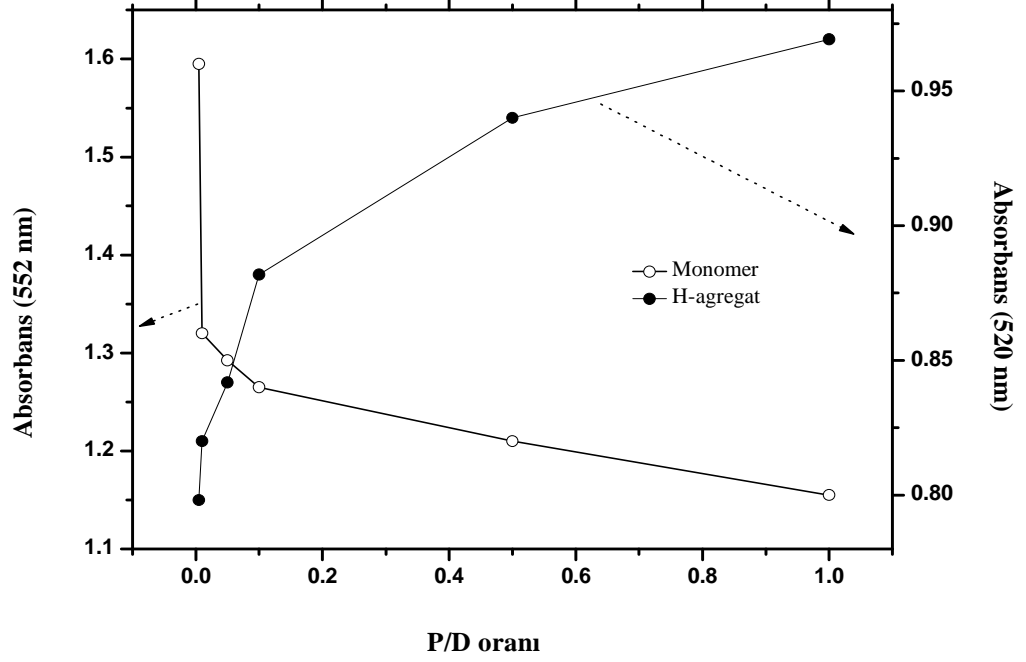
Moleküler agregasyon, dye bileşiklerinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olduğu bilinmektedir (Hornig 1992). Bu nedenle bu kısımdaki çalışmamızda, sabit bir PSS konsantrasyonunda pyronin bileşiklerinin konsantrasyonları değiştirilerek filmleri hazırlandı. Filmler hazırlanırken PSS konsantrasyonu, $5,0 \times 10^{-6}$ M alındı. Sabit polimer konsantrasyonunda, pyronin bileşiklerinin konsantrasyonu değiştirilerek hazırlanan SC filmlerin yanı sıra, DC (daldırarak kaplama) ve CC (çözücü buharlaştırma) filmleri hazırlandı. PyB'nin farklı konsantrasyonlarında, $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte hazırlanan SC filmlerine ait absorpsiyon spektrumları Şekil 4.1.5'de verilmiştir.



Şekil 4.1.5. Değişik PyB konsantrasyonlarında $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte hazırlanan SC filmlerin absorpsiyon spektrumları

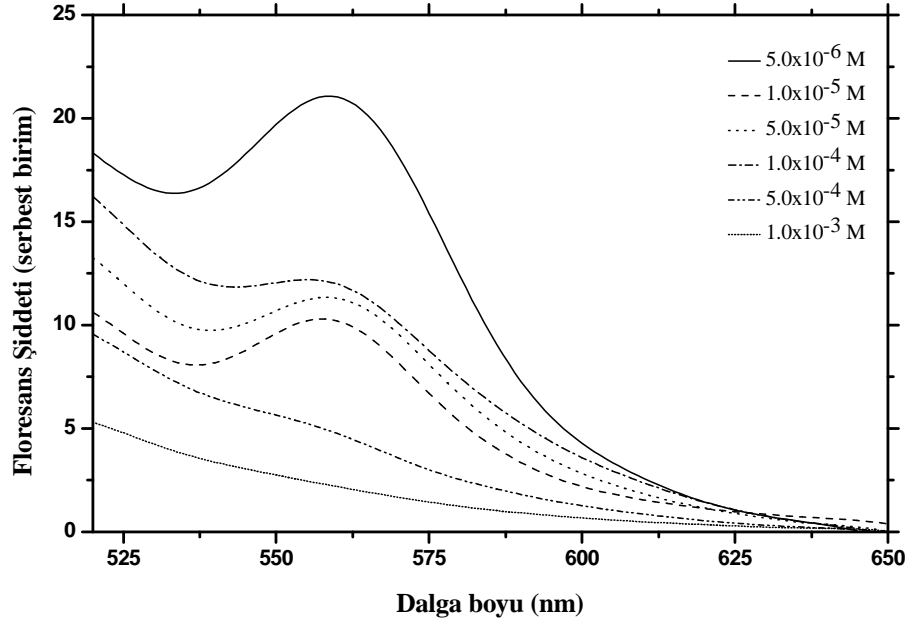
PyB'nin konsantrasyonunun değiştirilmesiyle hazırlanan filmlerde genel olarak PyB'nin monomerik formda olduğu absorpsiyon spektrumlarından anlaşılmaktadır. Bu durum PyB moleküllerinin, PSS üzerine yoğun bir şekilde adsorplanmamasından kaynaklanmaktadır. Her iki molekülün kimyasal yapısı dikkate alınırca PyB'nin katyonik kısmının PSS'nin SO_3^- grubuyla elektrostatik olarak etkileşebilmesi için sterik etkilerin oldukça fazla olduğu görülmektedir. Higgins ve Barbara PSS'in bu etkisinden dolayı, eksiton teorisinin temelinde var olan J-agregat yapısının siyan (PIC) bileşiği için gerçekleşmediğini belirtmiştir (Higgins and Barbara 1996). Başka bir çalışmada ise Liu, PIC bileşiğinin PSS ile CC filmlerinde agregat yapısının (J-agregat) daha yüksek konsantrasyonlarda oluştuğunu belirtmiştir (Liu *et al.* 2000). PyB'nin $5,0 \times 10^{-6}$ M konsantrasyonunda hazırlanan filmin absorpsiyon spektrumunda, band maksimumu 552 nm'de olan tek bandın olduğu görülmektedir. Filmlerde PyB konsantrasyonunun artmasıyla monomer bandına kıyasla daha kısa dalga boylu bölgede yaklaşık 520 nm'de yeni bir bandın ortaya çıktığı belirlendi. Oluşan bu yeni absorpsiyon bandınının, PyB konsantrasyonunun artışıyla oluşması, H-agregat bandı olduğunu göstermektedir. Ayrıca alınan spektrumlarda bir isosbestik noktanın oluşması, filmlerde iki farklı türün bir arada olduğunu göstermektedir (Onganer and Arık 2003). Hazırlanan bu filmlerde

P/D oranının değişmesiyle monomer ve agregat formları arasında bir dengenin oluştuğu görülmektedir. PyB/PSS'nin SC filmlerinde monomer-agregat dengesi, P/D oranına karşılık bu türlerin maksimum absorpsiyon gösterdiği dalga boyundaki absorbans değerleri grafik edilerek belirlenebilir (şekil 4.1.6).



şekil 4.1.6. PyB/PSS karşımının SC filmlerinde monomer ve H-agregat bantlarının absorbans değerlerinin P/D oranına göre değişimi

şekil 4.1.6'da verilen grafikte grldği gibi P/D oranının artması, monomer bandının şiddetini azaltırken, buna karşın H-agregat bandının şiddeti artmaktadır. P/D oranı 0,005-0,1 aralığında monomer bandında keskin bir düşüşün olduğu, buna karşın agregat bandında keskin bir artışın gerçekleştiği görülmektedir. Daha yüksek P/D oranlarında monomer-agregat dengesinin çok değişken olmadığı belirlendi. P/D oranına bağlı olarak absorpsiyon bandında meydana gelen değişiklik, SC filmlerin floresans özelliklerini etkileyecektir. Bu durum yapılan floresans ölçümleriyle belirlendi. PyB'nin ince filmlerinin floresans spktrumları şekil 4.1.7'de verilmiştir.



Şekil 4.1.7. Değişik PyB konsantrasyonlarında $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte hazırlanan SC filmlerin floresans spektrumları ($\lambda_{ex}=500$ nm)

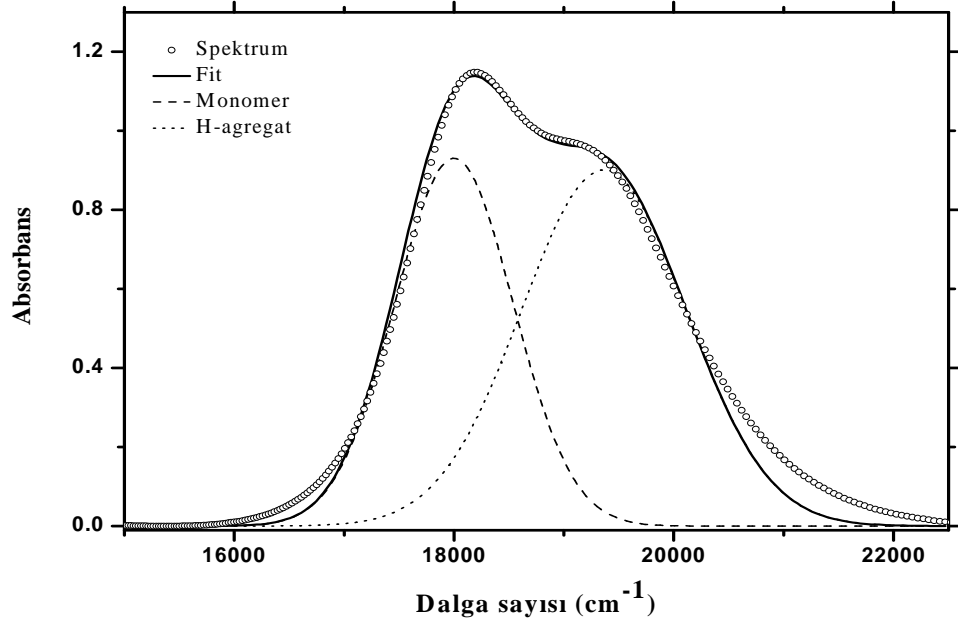
Şekil 4.1.7’de verilen floresans spektrumları uyarma dalga boyu 500 nm kullanılarak kaydedilmiştir. Spektrumlar dikkate alındığında, genel olarak filmlerde H-agregat yapının baskın hale gelmesi floresans şiddetinde bir azalmaya neden olmuştur. Seyreltik PyB ile hazırlanan filmde alınan floresans spektrumunda, emisyon maksimumu 560 nm’de oluşmuştur. Filmlerde PyB konsantrasyonu artması, filmlerin floresans şiddetinde bir azalmaya neden olmaktadır. Özellikle agregat bandının daha baskın olduğu $1,0 \times 10^{-3}$ M PyB konsantrasyonunda hazırlanan filmlerden çok düşük şiddette bir floresans spektrumu elde edildi. Alınan absorpsiyon ve floresans spektrumlarından, hazırlanan filmlerde PyB konsantrasyonuna bağlı olarak, bu bileşiğin H-agregat yapılarının katı yüzeylerde oluştuğu belirlenmiştir. Sıvı sistemlerde oluşan agregat yapı, spektral değerler dışında, absorpsiyon spektrumlarından faydalanılarak hesaplanan α açısıyla karakterize edilmektedir. Agregat yapıdaki birbirine paralel monomer moleküllerinin dipol momenteri arasındaki açı olan α değeri,

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

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

$$f = 4,3172 \times 10^{-9} \int \epsilon d\theta \quad 4.2$$

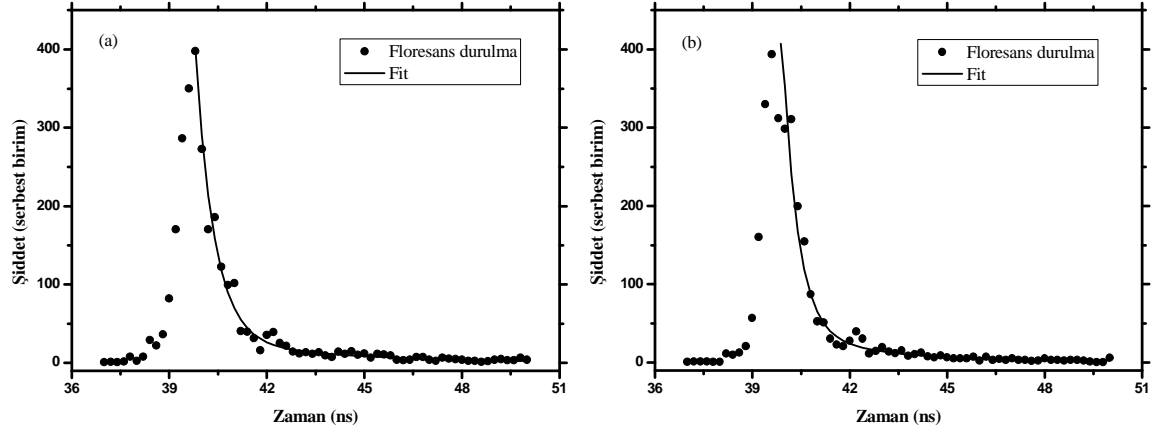
denklemiyle belirlenebilir (Onganer and Arık 2003). Denklem 4.2'deki integral ilgili saf bileşenin absorpsiyon spektrumunun altında kalan alanı ifade etmektedir. Onganer ve grubu tarafından yapılan çalışmalarda bu formül, pyronin bileşiklerinin sıvı sistemlerdeki agregasyon prosesleri için başarıyla uygulanmıştır (Onganer and Arık 2003). Ayrıca literatürde dye bileşiklerinin agregasyon proseslerinde agregat yapıların karakterizasyonu için bu hesaplama çoğunlukla kullanılmıştır. α açısı ve bununla ilgili bazı parametreler (dipol momenti ve agregattaki monomer molekülleri arasındaki mesafe) sıvı sistemlere uygulanmasına rağmen agregat yapıları ihtiva eden film sistemlerde spektroskopik zorluklardan dolayı uygulanamamıştır. Film yapılarıdaki agregatlar için kullanılan bu açının hesaplanabileceği belirlendi. Agregat ve monomer yapının bir arada olduğu ve PyB'nin $1,0 \times 10^{-3}$ M konsantrasyonunda hazırlanan filmin absorpsiyon spektrumundan bu değer PyB'nin H-agregat yapısı için hesaplandı. Bu amaçla absorpsiyon spektrumu Origin 7.5 grafik programı yardımıyla bileşenlerine (H-agregat ve monomer bantlarına) ayrılarak gerekli hesaplamalar yapıldı (Şekil 4.1.8).



Şekil 4.1.8. PyB'nin monomer-agregat spektrumlarının ayrılması

Orgin programı kullanılarak agregat spektrumu Gaussian fonksiyonuna göre fit edilerek bileşenlerine ayrılmıştır (Saito 2001). Bu spektrumdan denklem 4.1 kullanılarak PyB/PSS sisteminde PyB'nin H-agregat yapısı için açı $\alpha=84^\circ$ olarak hesaplandı. Bu sonuç eksiton teorisine göre değerlendirilerek (H-agregatlar için $90^\circ > \alpha > 54.7^\circ$) H-agregat bantlarının karakteristik özelliği olan değerler arasında yer aldığı belirlendi. Bileşenlerine ayrılan agregat spektrumundan, saf monomer ve H-agregat bantları için FWHM (yarı yükseklikteki tam genişlik) değerleri dalga sayısı cinsinden sırasıyla 1267 ve 1765 cm^{-1} olarak belirlendi. Bu sonuçlar oluşan H-agregat bandının monomer bandına kıyasla daha geniş olduğunu göstermektedir. H-agregatlar için elde edilen bu sonuç mantıklıdır. Filmlerde H-agregat yapıların artması, floresans özelliğe sahip türlerin floresans ömürlerinde bir azalmaya neden olduğu bilinmektedir. Bu nedenle PyB'nin PSS ile birlikte hazırlanan filmlerinde absorpsiyon spektrumları dikkate alınarak monomer bandının tamamen baskın olduğu ($\sim 5.0 \times 10^{-6} \text{ M PyB}$) ve H-agregat bandının belirgin olarak oluştuğu ($\sim 5.0 \times 10^{-4} \text{ M PyB}$) filmlerin zamana bağlı floresans durulma spektrumları alınarak floresans ömürleri, bu spektrumların fit edilmesiyle hesaplandı. PyB'nin PSS ile birlikte ince filmlerine ait uyarma dalga boyu 500 nm ve

emisyona dalgaboyu 560 nm’de alınan floresans durulma spektrumları Şekil 4.1.9’da verilmiştir.



Şekil 4.1.9. PyB’nin PSS ile birlikte monomerik (a) ve H-agregat (b) ihtiva eden sistemlerinin floresans durulma spektrumları

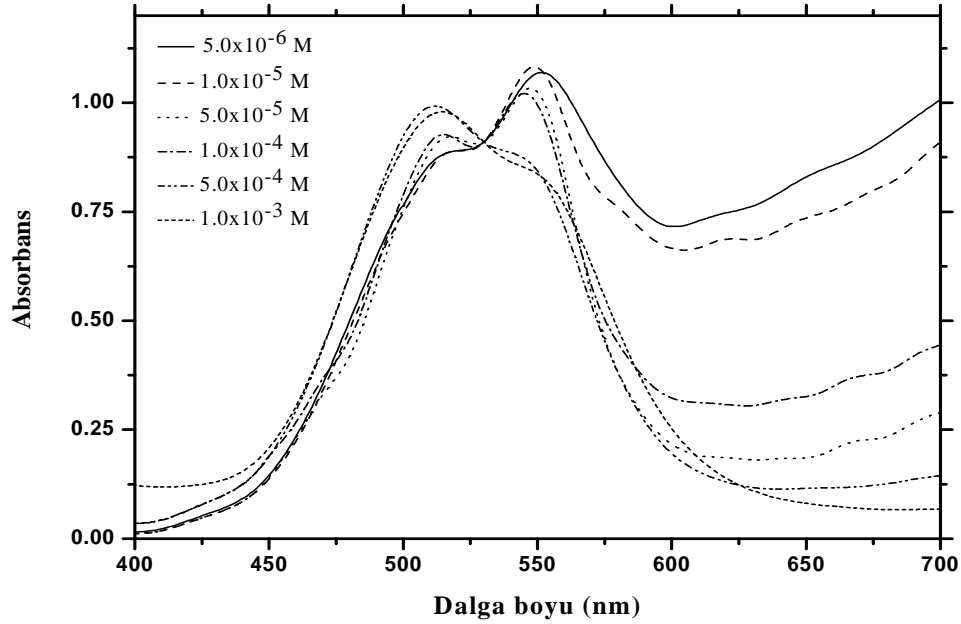
Şekil 4.1.9.a’da verilen floresans durulma spektrumu monomerik filme ait iken Şekil 4.1.9.b ise H-agregat yapının bulunduğu filmlere ait floresans durulma spektrumlarını ve fitlerini içermektedir. PyB’nin farklı konsantrasyonlarını içeren bu filmlerin floresans durulma (Fluorescence Decay) spektrumları öncelikle tek eksponansiyel’e (single exponential) göre fit edildi. Bu işlem sonucunda program tarafından verilen χ^2 değerlerinin çok büyük olması (2,0’den büyük) verilen tek eksponansiyel fitlerin alınan floresans durulma spektrumlarına uygun olmadığını göstermektedir. Bu nedenle floresans durulma spektrumları iki eksponansiyele (biexponential) göre fit edilerek floresans ömürler hesaplandı. Floresans durulma spektrumları iki eksponansiyele göre analiz edilirken,

$$I(t) = A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad 4.3$$

denklemini kullanılmıştır. Burada $I(t)$ floresans şiddeti, A_i genlik ve τ_i ise floresans ömür ($i = 1, 2, \dots$) değerlerini ifade eder (Miura *et al.* 2001; Ray *et al.* 2005). Bu denklem birden fazla eksponansiyele sahip floresans durulmalarının analizinde kullanılır. PyB için alınan bu floresans durulma spektrumlarının iki eksponansiyel olması, ortamda

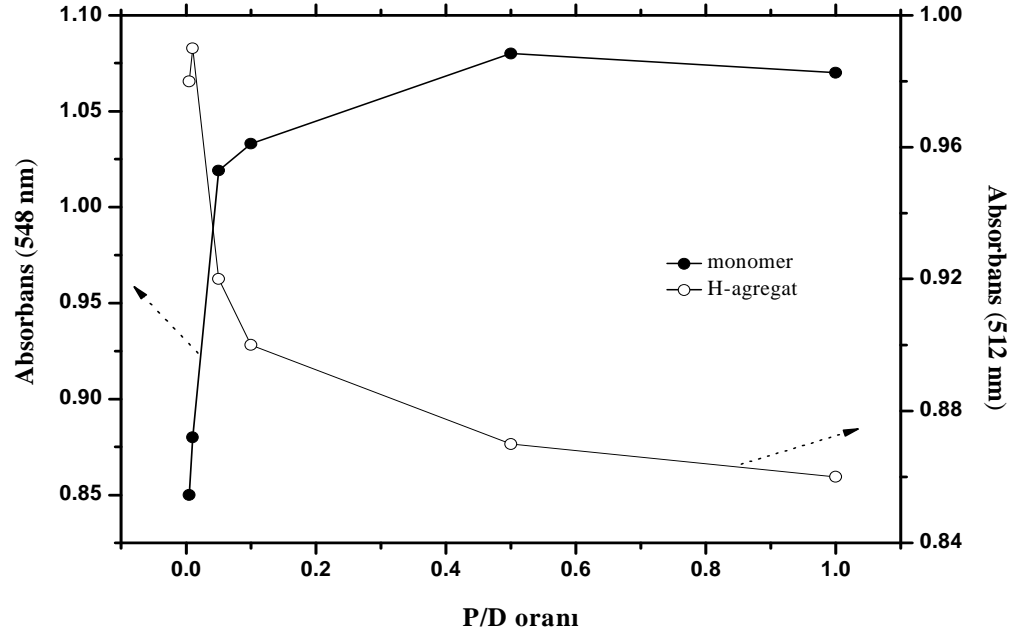
floresans özelliğe sahip iki türün olduğu sonucunu göstermektedir. Oda şartlarında alınan bu floresans durulma spektrumlarından PyB/PSS sisteminin monomerik filminden floresans ömürler hızlı bileşen için $\tau_1=0,52\pm0,02$ ns ($\chi^2=1,01$) ve yavaş bileşen için $\tau_2=3,70\pm0,11$ ns ($\chi^2=1,01$) olarak belirlendi. Burada 3,70 ns olarak elde edilen değer PSS matriksindeki PyB moleküllerinin monomerik formlarına ait floresans ömrüdür. τ_1 ile gösterilen floresans ömrü ise ortamda PSS ile veya cam substratla etkileşen farklı bir etkileşim içerisinde olan PyB moleküllerine aittir. H-agregat yapının olduğu ince filmlere ait floresans durulma spektrumları iki eksponansiyele göre fit edildiğinde floresans ömürler hızlı bileşen için $\tau_1=0,57\pm0,03$ ns ($\chi^2=0,88$) ve yavaş bileşen için $\tau_2=2,45\pm0,07$ ns ($\chi^2=0,88$) olarak belirlendi. Burada 2,45 ns olarak hesaplanan floresans ömrü H-agregat filmde bulunan PyB monomerlerine aittir. H-agregat yapıya ait herhangi bir floresans ömür değeri hesaplanamamıştır. Hesaplanan floresans ömür değerleri dikkate alındığında PyB monomerlerine ait floresans ömürleri PyB konsantrasyonunun artışına bağlı olarak 3,70 ns'den 2,45 ns'ye azalmıştır. Floresans ömürlerinde gözlenen bu azalmanın ortamda konsantrasyona bağlı olarak oluşan ve floresans özelliğe sahip olmayan H-agregat türünden kaynaklandığı açıkça görülmektedir.

PyB'nin SC filmleri hazırlanırken izlenen yol aynı şekilde PyY/PSS filmleri hazırlamak için de kullanıldı. Değişik PyY konsantrasyonlarında $5,0\times10^{-6}$ M PSS ile birlikte hazırlanan filmlerin absorpsiyon spektrumları Şekil 4.1.10'da verilmiştir.



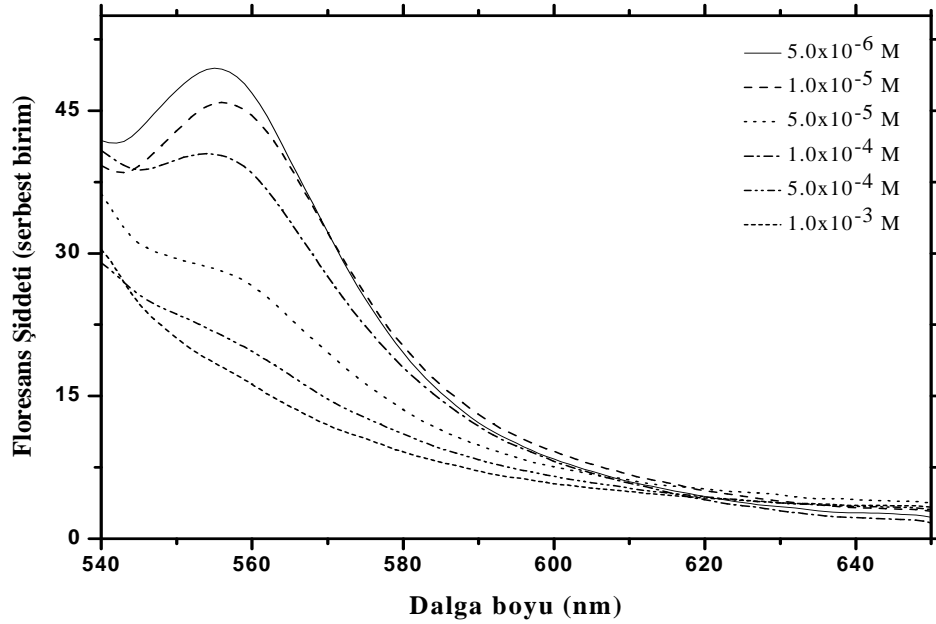
Şekil 4.1.10. Değişik PyY konsantrasyonlarında $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte hazırlanan SC filmlerin absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.1.10'da verilen spektrumlar dikkate alındığında, PyY konsantrasyonuna bağlı olarak filmlerin absorpsiyon özellikleri önemli oranda değişmektedir. PyY'nin $5,0 \times 10^{-6}$ M konsantrasyonunda hazırlanan SC filminde, absorpsiyon bant maksimumu 548 nm'de olan PyY'nin monomer bandı oluşmuştur. Ayrıca bu spektrumda, 548 nm'deki monomer bandına kıyasla daha kısa dalga boylu bölgede yaklaşık 515 nm civarında bir absorpsiyon bandının da olduğu görülmektedir. Filmlerde PyY konsantrasyonunun artışıyla 548 ve 515 nm'de yer alan absorpsiyon bantlarının bir birine göre şiddetlerinde değişikliğin olduğu belirlendi. Konsantrasyon artışıyla 548 nm'de yer alan monomer bandının şiddeti azalırken, 515 nm'de maksimuma sahip absorpsiyon bandının 512 nm'ye kayarak absorpsiyonunun arttığı anlaşılmıştır. Moleküler eksiton teorisi dikkate alındığında 512 nm'de yer alan absorpsiyon bandı PyY'nin H-agregat bandıdır. Çünkü 512 nm'de oluşan absorpsiyon bandı konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak filmlerde ortaya çıkmıştır. Alınan bu spektrumlarda tek isobestik noktanın oluşması, filmlerde iki türün bir arada olduğunu göstermektedir (Onganer and Arık 2003). Filmlerde PyY konsantrasyonuna bağlı olarak meydana gelen bu spektral değişiklik P/D oranına karşı monomer ve agregat bantlarının maksimumlarındaki absorpsiyonları grafik edilerek yorumlanabilir (Şekil 4.1.11).



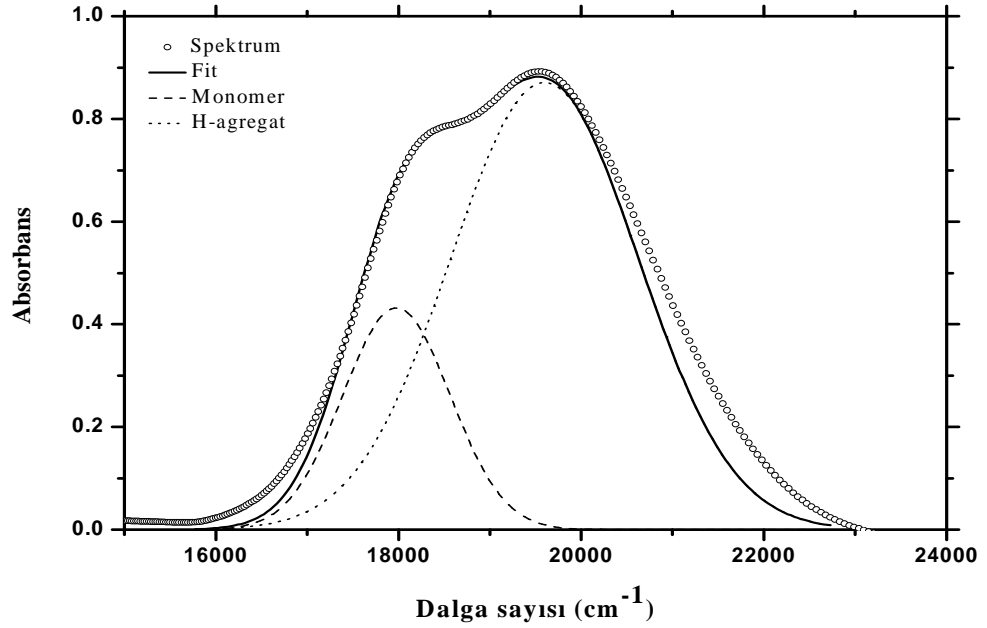
Şekil 4.1.11. PyY/PSS karışımının SC filmlerinde monomer ve H-agregat bantlarının absorbans değerlerinin P/D oranına göre değişimi

Şekil 4.1.11’de verilen grafikten, düşük P/D oranlarında H-agregat yapı daha baskın iken yüksek P/D oranlarında monomer yapının daha baskın hale geldiği görülmektedir. PyB’de olduğu gibi burada da monomer ve H-agregat yapılar arasında keskin bir değişimin olduğu P/D değeri 0,005 ile 0,1 arasındır. Filmlerin floresans özelliklerini belirlemek için PyY/PSS karışımlarından hazırlanmış filmlerin floresans spektrumları alındı. PyY/PSS filmleri için 500 nm uyarma dalga boyu kullanılarak kaydedilen floresans spektrumları Şekil 4.1.12’de verilmiştir.



Şekil 4.1.12. Değişik PyY konsantrasyonlarında $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte hazırlanan SC filmlerin floresans spektrumları ($\lambda_{\text{ex}}=500$ nm)

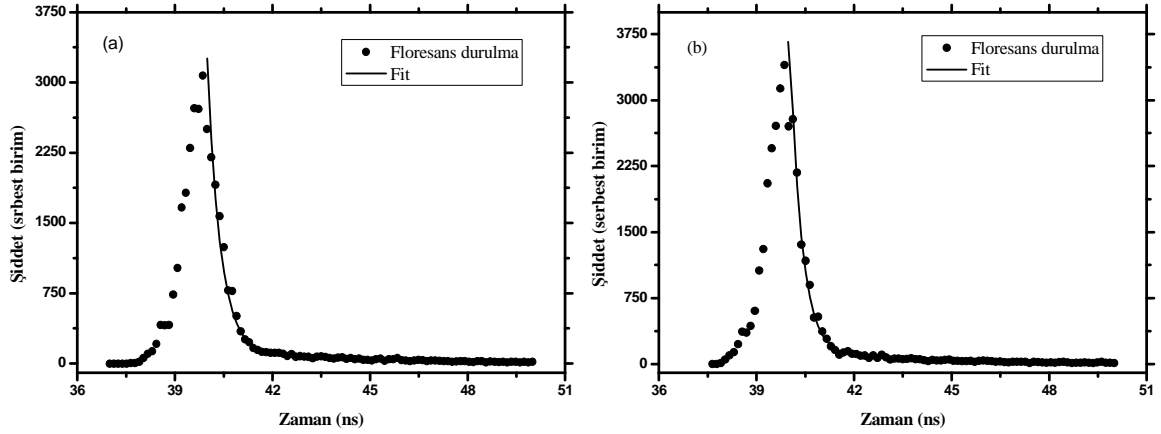
Şekil 4.1.12’de verilen floresans spektrumlarında, monomerik filmlerden (PyY’nin konsantrasyonu en düşük) dalga boyu maksimumu yaklaşık 556 nm’de olan floresans bandı elde edilmiştir. Filmlerde PyY konsantrasyonunun artırılması, 556 nm’de maksimuma sahip floresans bandının şiddetinde bir azalmaya neden olmuştur. Seyreltik PyY konsantrasyonlarında gözlenen floresans bant şiddetinin, konsantrasyon $1,0 \times 10^{-3}$ M’ a çıkarıldığında iyice azaldığı alınan spektrumlardan belirlenmiştir. Floresans spektrumları dikkate alınarak PyY/PSS filmlerinin floresans özelliği, PyY konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak rahatlıkla ayarlanabilir. Agregat yapıda bulunan PyY monomer moleküllerinin dipol momentleri arasındaki açı değeri, agregat absorpsiyon spektrumu, monomer ve agregat bantlarına ayrılarak hesaplandı. Orgin 7.5 programı kullanılarak Gaussian fonksiyonuna göre fit edilerek bileşenlerine ayrılan spektrum Şekil 4.1.13’de verilmiştir.



Şekil 4.1.13. PyY'nin agregat spektrumunun bileşenlerine ayrılması

Denklem 4.1 kullanılarak yapılan hesaplamalara göre bu açı değeri, $\alpha=60^\circ$ olarak belirlendi. Hesaplanan bu açı değeri H-agregat için belirtilen sınır açı değerlerine uygundur. Ayrıca Origin 7.5 programı ile elde edilen saf monomer ve saf H-agregat absorpsiyon spektrumları için FWHM değerleri sırasıyla 1385 ve 2420 cm^{-1} olarak belirlendi. Burada H-agregatın saf absorpsiyon bandı, monomerin saf absorpsiyon bandına göre daha geniş olduğu görülmektedir. H-tipi bir agregasyon, dye bileşiklerinin monomerik absorpsiyon bandına kıyasla daha kısa dalga boylu bölgede absorpsiyon göstermelerinin yanı sıra, absorpsiyon spektrumunun bütününde bir genişlemeye neden olurlar. Hem PyB hem de PyY H-agregat bantlarının monomer bantlarından daha geniş olması, bütün H-agregat bantlarının daha geniş olacağı sonucunu vermez. Literatürde monomere göre daha dar absorpsiyon bantlarına sahip H-agregat yapılar karakterize edilmiş olup (Saito 2001) ayrıca bazı H-agregat yapıların normal şartlar altında floresans özelliğe sahip olduğu da rapor edilmiştir (Rösch *et al.* 2006; Meinardi *et al.* 2003). PyY konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak 400-700 nm arasındaki ışığı absorplama özelliği değiştirilebilen bu filmlerin, floresans ömür değerleri de belirlenmiştir. Bu amaçla PyY/PSS filmlerinin monomerik filmi ile H-agregat yapının baskın olduğu filmin uyarma dalga boyu 500 nm ve emisyon dalga boyu 556 nm olacak

şekilde floresans durulma spektrumları zamanının bir fonksiyonu olarak kaydedildi (Şekil 4.1.14).

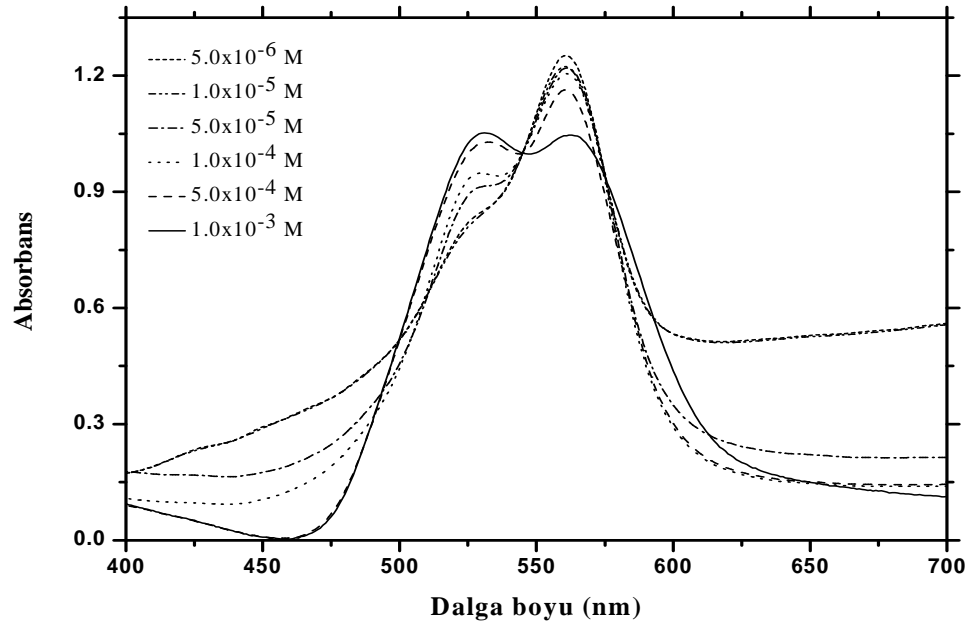


Şekil 4.1.14. PyY'nin PSS ile birlikte monomer ($[PyY]=5,0 \times 10^{-6}$ M) (a) ve H-agregat ($[PyY]=5,0 \times 10^{-4}$ M) (b) yapıları ihtiva eden filmlerinin floresans durulma spektrumları

Şekil 4.1.14.a'da verilen floresans durulma spektrumu monomer yapıya ait, Şekil 4.1.14.b ise H-agregat yapının bulunduğu filmlere ait floresans durulma spektrumları ve fit'leri gösterilmiştir. PyY/PSS sistemine ait bu floresans durulma spektrumları öncelikle tek eksponansiyeye göre fit edildi. Fakat elde edilen χ^2 değerlerinin (diğer istatistik parametreler dikkate alınarak) 5,0'dan büyük olması verilen fitlerin alınan floresans durulma spektrumlarına uygun olmadığını gösterdi. Bu nedenle alınan bu floresans durulma spektrumları iki eksponansiyeye göre fit edilerek floresans ömür değerleri hesaplandı. 500 nm uyarma dalga boyunda alınan floresans durulma spektrumlarından PyY/PSS sisteminin monomerik filmin floresans ömür değerleri hızlı bileşen için $\tau_1=0,40 \pm 0,07$ ns ($\chi^2=1,27$) ve yavaş bileşen için $\tau_2=3,85 \pm 0,83$ ns ($\chi^2=1,27$) olarak hesaplandı. Burada 3,85 ns olarak hesaplanan floresans ömrü PyY moleküllerinin monomer formlarına aittir. τ_1 ile gösterilen floresans ömür değeri ise ortamda PSS veya cam substratla farklı şekilde etkileşen ve farklı yönelime sahip PyY moleküllerinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. H-agregat yapının olduğu filmlere ait floresans ömürle hızlı bileşen için $\tau_1=0,35 \pm 0,06$ ns ($\chi^2=0,91$) ve yavaş bileşen için $\tau_2=3,12 \pm 0,17$ ns ($\chi^2=0,91$) olarak hesaplandı. Burada 0,35 ns olarak hesaplanan floresans ömrü farklı etkileşim içinde olan PyY moleküllerine ait iken 3,12 ns floresans ömrü ise PyY

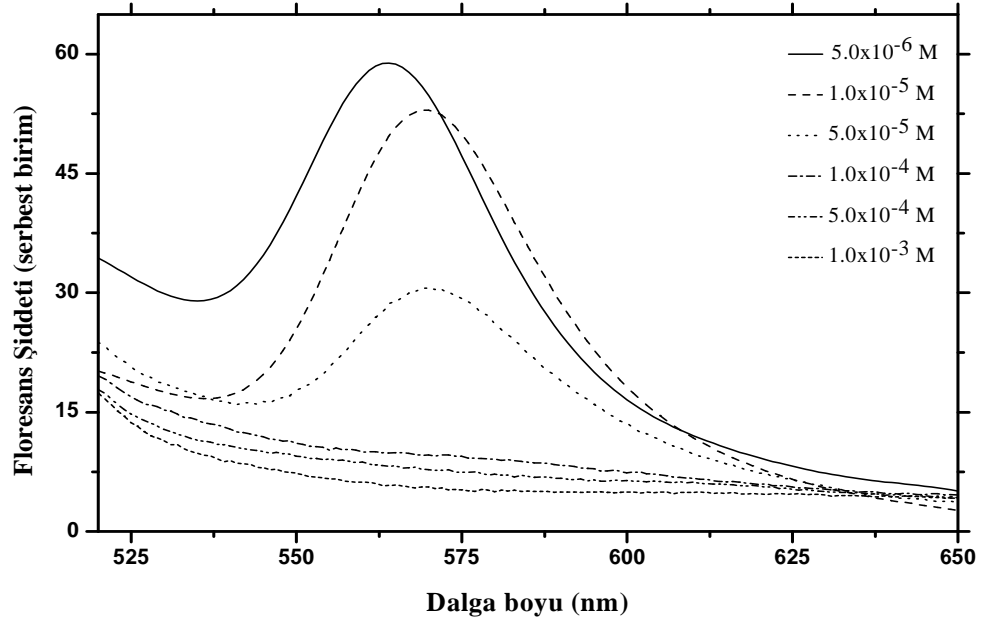
monomerlerinden kaynaklanmaktadır. Hesaplanan floresans ömürler dikkate alındığında, monomerik PyY bileşiklerinin bu değeri, PyY konsantrasyonuna artışına bağlı olarak 3,83 ns'den 3,12 ns'ye azaldığı görülmektedir. Floresans ömür değerlerinde gözlenen bu azalma, ortamda PyY konsantrasyonuna bağlı olarak oluşan ve floresans özelliğe sahip olmayan H-agregat yapıdan kaynaklanmaktadır. Hem PyB için hem de PyY için alınan floresans durulma spektrumlarının iki eksponansiyel olması pyronin moleküllerinin PSS polimeri veya katı substratla etkileşen türlerine ait olduğu metin içerisinde belirtilmiştir. Alınan absorpsiyon ve floresans spektrumlarında ortamda başka emisyon özelliğine sahip herhangi bir türün varlığını gösterecek herhangi bir spektral bulgunun olmaması pyronin/PSS sisteminde yer alan floresans özelliği olan pyronin bileşiklerinin farklı dağılıma sahip olduğu sonucunu göstermektedir. Ayrıca bu durum katı yüzeyine transfer edilen pyronin moleküllerinin yüzeyde dağılımına bağlı olarak paketlenme etkisiyle moleküller arası π - π etkileşiminin bir sonucu olabilir (Trapattuur *et al.* 2003). Genel olarak pyronin/PSS karışımlarında yer alan farklı iki floresans ömür, filmde serbest halde bulunan pyroninlerden ve SO_3^- gruplarıyla etkileşen pyroninler veya agregat yapı içinde yer alan monomerlerden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Dye molekülleri ile hazırlanan filmlerde, filmin kalınlığı veya tabaka sayısının agregat yapılar üzerine oldukça etkili olduğu bilinmektedir. Como ve grubu yaptıkları çalışmalarda, H-agregat yapıların daha kalın filmlerde, buna karşın J-agregat yapıların daha ince filmlerde daha favori olduğunu ifade etmektedir (Como *et al.* 2006). Bu nedenle bu çalışmada yukarıda bahsedilen şartlarda hazırlanan PyB/PSS karışımının SC filmlerinin yanı sıra daha kalın filmler elde edilebilen daldırarak kaplama (dipping-coating (DC)) ve çözücü buharlaştırma (casting-coating (CC)) filmleri hazırlandı. Bu tekniklerle mikron kalınlığında filmler hazırlanabilmektedir. DC filmlerde homojen bir kaplama yapılabilirken CC'de ise bu durum pek mümkün değildir. Kullanılan film malzemesinin yapısına bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Pyroninlerin hazırlanan bu filmlerinde SC filmlerine göre meydana gelebilecek spektral değişiklikler, absorpsiyon ve floresans spektroskopisi teknikleriyle belirlendi. PyB'nin PSS ile birlikte hazırlanan DC filmlerine ait absorpsiyon spektrumları Şekil 4.1.15'de verilmiştir.



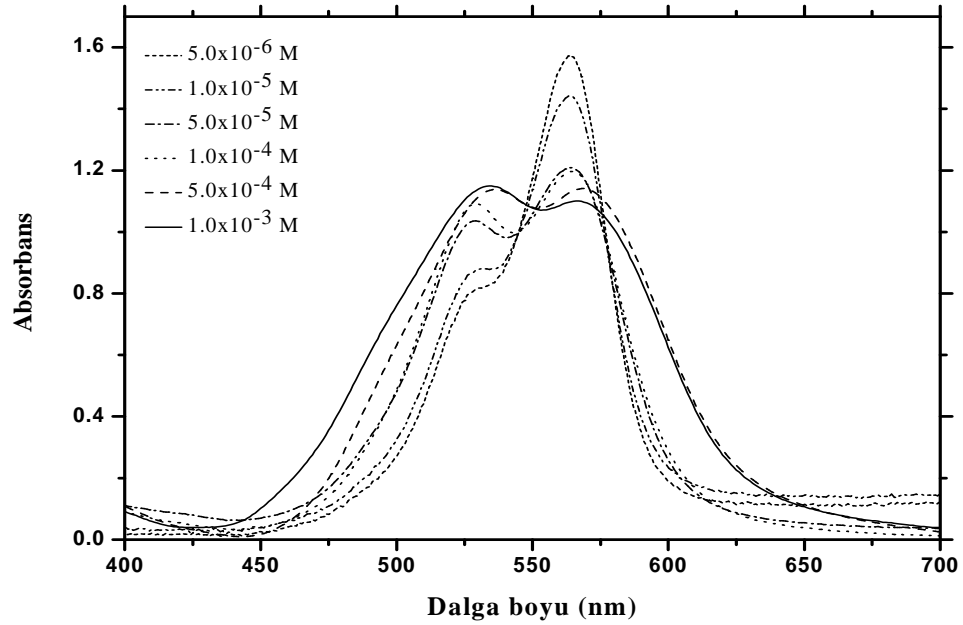
Şekil 4.1.15. Değişik PyB konsantrasyonlarında $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte hazırlanan DC filmlerin absorpsiyon spektrumları

SC filmleri gibi aynı PyB/PSS bileşimlerinde hazırlanan DC filmlerinden alınan absorpsiyon spektrumlarında dikkati çeken nokta, agregasyonun daha fazla olduğudur. Burada, $5,0 \times 10^{-6}$ M PyB ile $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS'den (P/D(polimer/dye)=1) ibaret çözeltilerden hazırlanan filmin absorpsiyon spektrumunda, monomerik bandın absorpsiyon maksimumu 560 nm 'de oluşmuştur. SC filmlerde bu bandın maksimumu 552 nm 'de oluşmuştur. P/D oranının düşürülmesiyle bir başka ifadeyle PyB konsantrasyonunun artırılmasıyla hazırlanan çözeltilerin filmlerden alınan absorpsiyon spektrumlarında, 560 nm 'deki monomer bandın absorpsiyon şiddetinde bir azalma gözlenirken buna karşın 532 nm 'de H-agregat bandının oluştuğu gözlemlendi. SC filmlerde H-agregat bandının maksimumu 520 nm 'de oluştuğu dikkate alınmalıdır. H-agregat yapının DC filmlerde de yoğun olması filmlerin floresans özelliklerini etkileyecektir. 500 nm uyarma dalga boyu kullanılarak kaydedilen floresans spektrumları ile bu durum incelendi (Şekil 4.1.16).



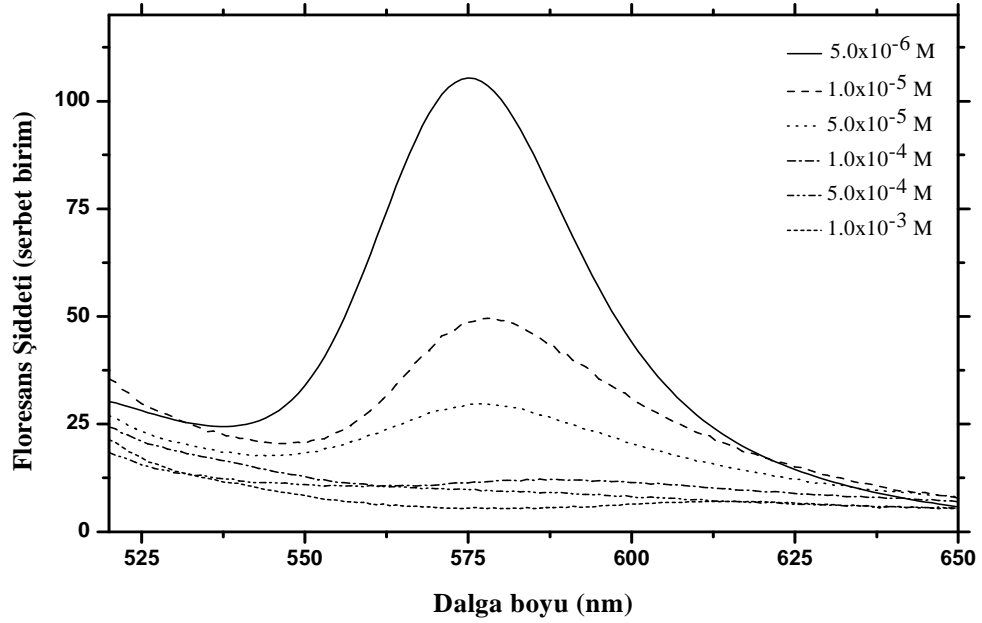
Şekil 4.1.16. Değişik PyB konsantrasyonlarında $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte hazırlanan DC filmlerin floresans spektrumları ($\lambda_{ex}=500$ nm)

Şekil 4.1.16'da verilen floresans spektrumları dikkate alındığında, PyB'nin monomerik filminden ($[PyB]=5,0 \times 10^{-6}$ M) emisyon band maksimumu 564 nm'de olan bir floresans bandı elde edilmiştir. PyB konsantrasyonunun artırılmasıyla oluşturulan filmlerin floresans şiddetinde bir azalmaya ve emisyon bant maksimumunun 570 nm'ye kaymasına neden olmuştur. PyB filmlerinin floresans karakteristiğinde gözlenen bu durum, PyB'nin H-agregat formunun oluşmasıyla açıklanabilir. DC filmlere göre daha kalın film hazırlamaya imkân tanıyan CC yöntemiyle de PyB/PSS filmleri hazırlandı. Aynı PyB/PSS bileşimlerinde hazırlanan CC filmlere ait absorpsiyon spektrumları Şekil 4.1.17'de verilmiştir.



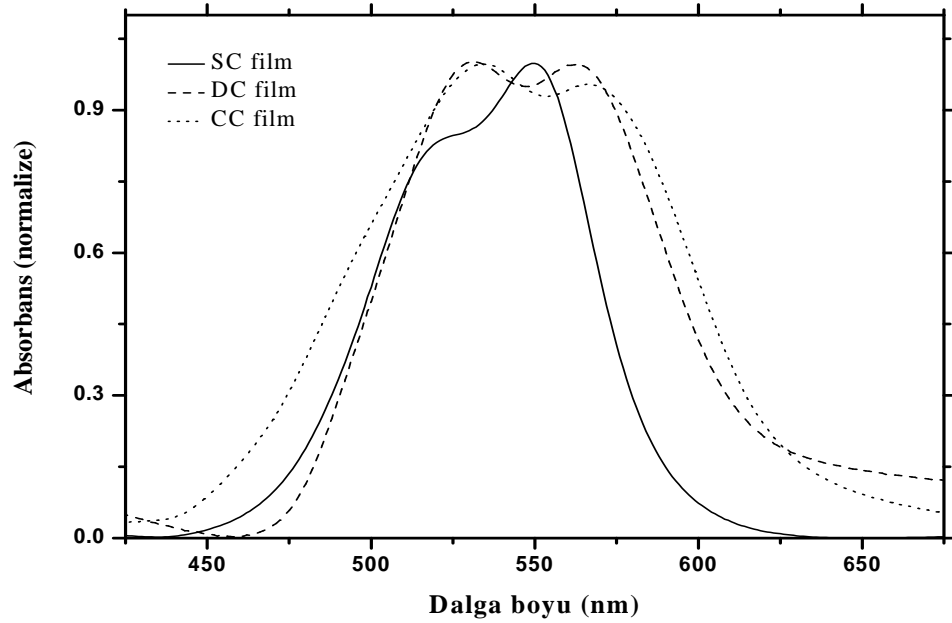
Şekil 4.1.17. Değişik PyB konsantrasyonlarında $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte hazırlanan CC filmlerin absorpsiyon spektrumları

P/D oranı 1,0'den 0,005'e değiştirilmesiyle agregasyonda önemli derecede artış olduğu görülmektedir. P/D=1 olduğu durumda PyY/PSS çözeltisinin CC filminin absorpsiyon spektrumundan monomer bandının 563 nm'de oluştuğu belirlendi. P/D=1 olduğu durum için PyB'nin monomer bandı SC filmlerde 552 nm ve DC filmlerinde 560 nm'de oluştuğu dikkate alınmalıdır. SC ve DC filmlere göre CC filmlerin daha kalın olması monomer bandının maksimumunu 11 nm kırmızıya kaydırmıştır. CC filmlerde PyB'nin H-agregat bandı 530 nm'de oluşmuştur. Ayrıca filmlerde pyronin konsantrasyonunun artırılmasıyla, monomer bandın şiddeti azalırken buna karşın agregat bandının şiddeti artmıştır. Buna ilaveten, özellikle 1,0 mM'a yakın PyB konsantrasyonlarında monomer ve agregat bantlarında, seyreltik hale göre spektral kaymalar da gözlenmiştir. PyB'nin 1,0 mM olduğu konsantrasyonda hazırlanan CC filmin absorpsiyon spektrumu dikkate alındığında, PyB'nin monomer bandının 570 nm'de ve H-agregat bandının ise 535 nm'de oluştuğu belirlenmiştir. PyB/PSS sisteminin CC filmlerinde gözlenen bu spektral kaymalar film kalınlığının değişmesiyle oluşan polarite değişikliğinin, agregasyonun ve film kalınlığının bölgesel olarak değişiklik göstermesinin bir sonucu olduğu tahmin edilmiştir. Hazırlanan CC filmlerin floresans özellikleri 500 nm uyarma dalga boyu kullanılarak kaydedilen floresans spektrumları ile incelendi (Şekil 4.1.18).



Şekil 4.1.18. Değişik PyB konsantrasyonlarında $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte hazırlanan CC filmlerin floresans spektrumları ($\lambda_{\text{ex}}=500$ nm)

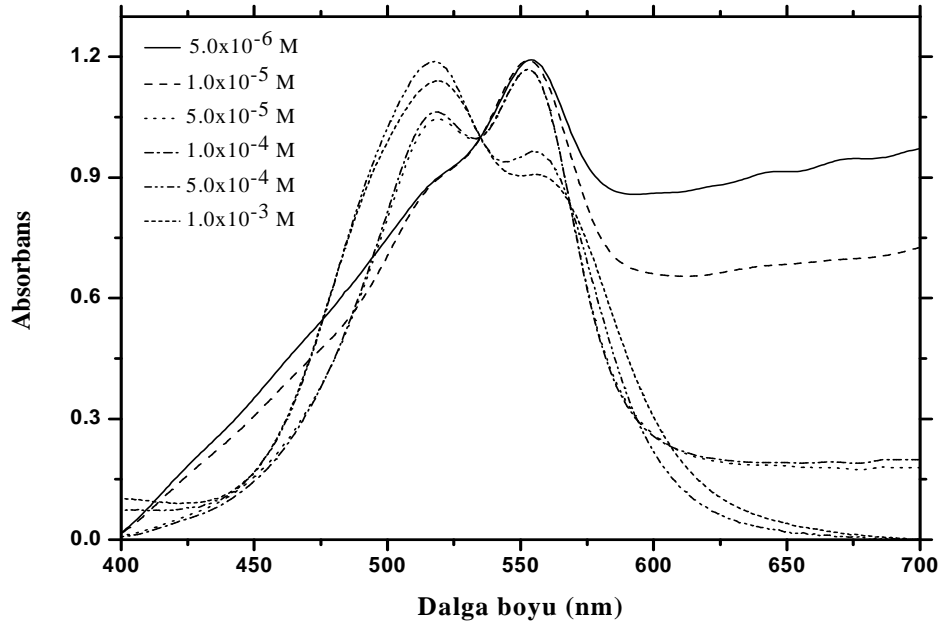
Şekil 4.1.18’de verilen spektrumlar incelendiğinde, $5,0 \times 10^{-6}$ M PyB/PSS CC filminden emisyon maksimumu 574 nm’de olan ve monomerik türden kaynaklanan bir floresans bandı elde edildi. PyB konsantrasyonunun artışına bağlı olarak bu monomerik floresans bandının şiddetinin azaldığı ve dalga boyu maksimumunun kırmızıya kaydığı (~578 nm) belirlenmiştir. PyB/PSS sistemleri için hazırlanan SC ve DC filmlerinde monomerik PyB’nin floresans band maksimumları sırayla 560 nm (abs. mak.=552 nm) ve 564 nm (abs. mak.=560 nm)’de oluşmuştur. Film kalınlığına bağlı olarak emisyon maksimumlarında meydana gelen bu kayma, filmlerin absorpsiyon spektrumlarında meydana gelen spektral kaymalara paralel olarak gerçekleşmiştir. Film kalınlığının değişmesiyle PyB’nin absorpsiyon spektrumlarında meydana gelen değişiklik, 1,0 mM PyB’nin SC, DC ve CC filmlerinin normalize absorpsiyon spektrumları dikkatle incelenerek, bu spektral değişiklikler daha net görülebilir (Şekil 4.1.19).



Şekil 4.1.19. $1,0 \times 10^{-3}$ M PyB'nin $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte hazırlanan SC, DC ve CC filmlerin normalize absorpsiyon spektrumları

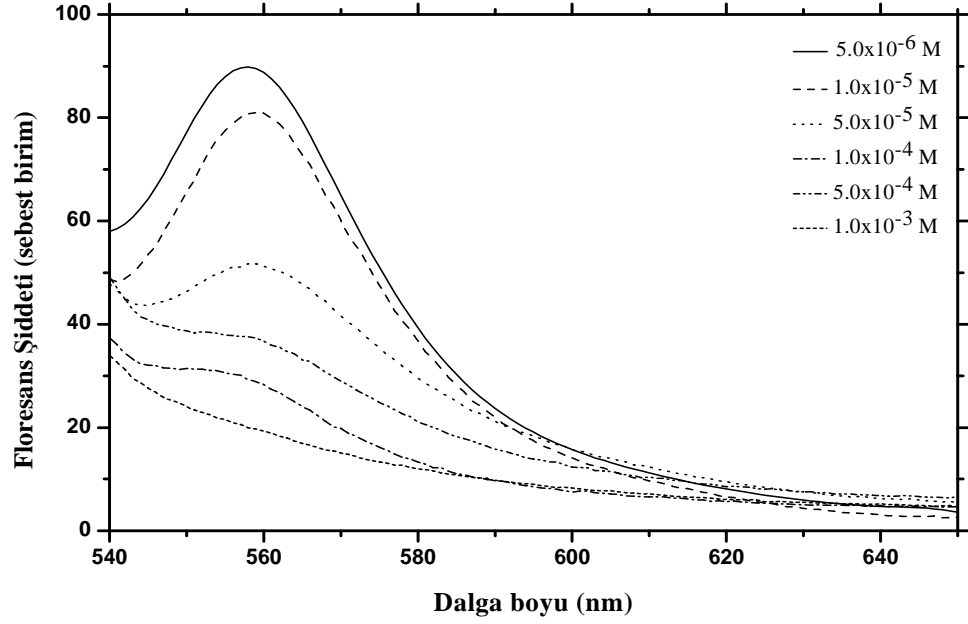
Şekil 4.1.19'da verilen absorpsiyon spektrumları incelendiğinde film kalınlığının artması, PyB/PSS sistemi için 1,0 mM PyB konsantrasyonunda elde edilen filmlerin absorpsiyon spektrumlarından SC tekniğinden CC tekniğine gidildiğinde, monomer bandının absorpsiyonunun azaldığı buna karşın H-agregat bandının absorpsiyonunun arttığı açık bir şekilde görülmektedir. Filmlerde oluşan monomer ve H-agregatların absorpsiyon maksimumları film kalınlığıyla doğru orantılı olarak kırmızıya kaymıştır. Ayrıca elde edilen spektral verilerden PyB/PSS filmleri için film kalınlığı H-agregat formu artırıcı bir etkisi olduğu sonucu çıkarılabilir. Buna ilaveten bu spektral kaymalara neden olarak film kalınlığıyla daha fazla ve daha büyük boyutta oluşan agregat yapılar gösterilebilir. Miura ve grubu, agregat yapıların SC filmlere göre CC filmlerde daha fazla büyüdüğünü, çektiği floresans görüntüleriyle belirlediğini ifade etmiştir (Miura *et al.* 2001).

PyB/PSS karışım filmleri için yapılan işlemlerin aynısı PyY/PSS sistemi için de yapıldı. PyY/PSS sistemine ait DC filmlerinin absorpsiyon spektrumları Şekil 4.1.20'de verilmiştir.



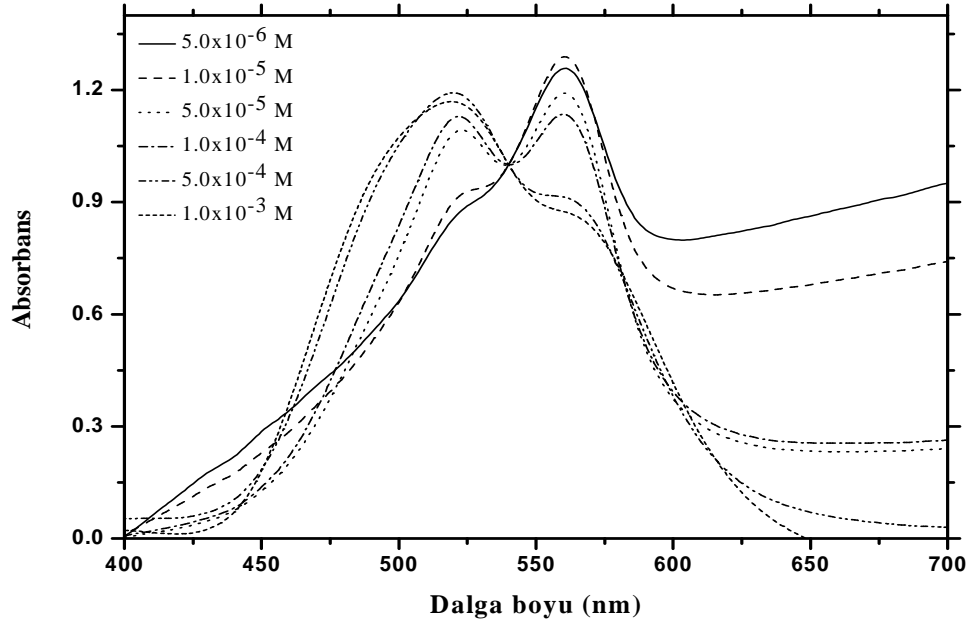
Şekil 4.1.20. Değişik PyY konsantrasyonlarında $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte hazırlanan DC filmlerin absorpsiyon spektrumları

PyY/PSS karışımının DC filmlerinin absorpsiyon spektrumlarının incelenmesinden, PyY'nin monomerinin absorpsiyon maksimumu 553 nm 'de olduğu belirlendi. Aynı şartlarda hazırlanan SC filmlerde monomer bandının maksimumu 548 nm 'de olduğu belirlenmiştir. Bu şartlar altında hazırlanan filmlerde PyY konsantrasyonu artırılmasıyla absorpsiyon spektrumlarında 554 nm 'de yer alan monomer bandına kıyasla daha kısa dalga boylu bölgede yaklaşık 517 nm 'de PyY'nin H-agregat bandı oluşmuştur. PyY'nin SC filmlerinde H-agregat bandı 512 nm 'de olduğu dikkate alınmalıdır. Burada PyY/PSS filmlerinin absorpsiyon spektrumlarında monomer ve H-agregat absorpsiyon bant maksimumları SC filmlerine kıyasla DC filmlerinde kırmızıya kaydığı belirlenmiştir. Bu filmlerin floresans spektrumları uyarma dalga boyu 500 nm kullanılarak belirlendi (Şekil 4.1.21)



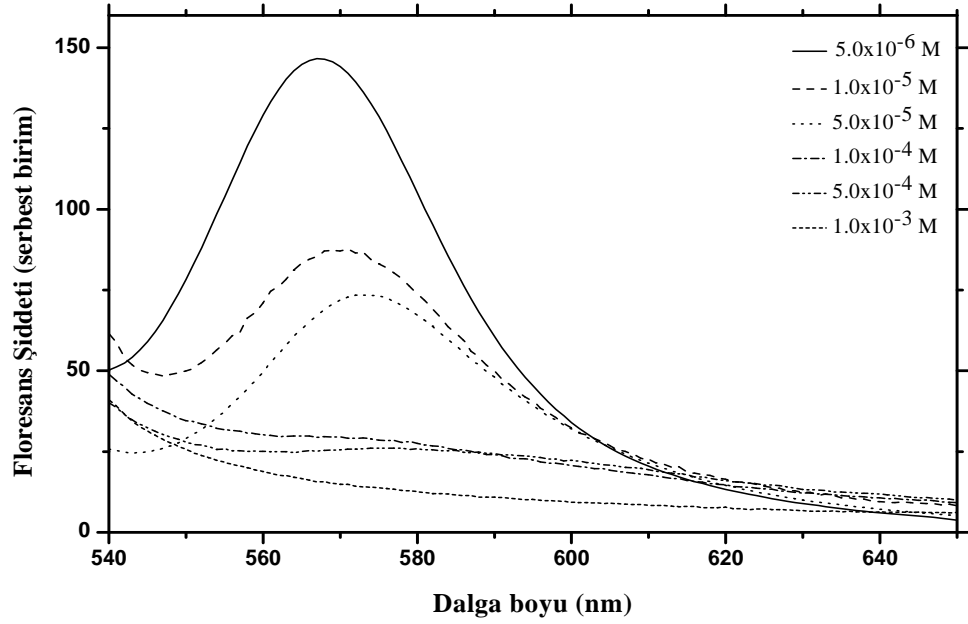
Şekil 4.1.21. Değişik PyY konsantrasyonlarında $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte hazırlanan DC filmlerin floresans spektrumları ($\lambda_{ex}=500$ nm)

Hazırlanan $5,0 \times 10^{-6}$ M PyY'nin DC filminden emisyon maksimumu 558 nm'de yer alan tek bir floresans bandı elde edilmiştir. Bu monomerik emisyon bandının SC filmlerinde maksimumu 556 nm'de oluşmuştur. Film kalınlığına bağlı olarak aynı PyY konsantrasyonunda monomer emisyon maksimumu 3 nm kırmızıya kaymıştır. DC filmlerinde PyY konsantrasyonunun artırılması filmin emisyon şiddetinin azalmasına ve aynı zamanda maksimumunun 560 nm'ye kaymasına neden olmuştur. Bu durum filmlerde oluşan agregat yapıdan kaynaklanmaktadır. SC ve DC filmlerin hazırlandığı PyY/PSS çözeltilerinden, daha kalın filmler elde edebileceğimiz CC filmleri de hazırlandı. Değişik oranlarda PyY/PSS sistemine ait CC filmlerin absorpsiyon spektrumları Şekil 4.1.22'de verilmiştir.



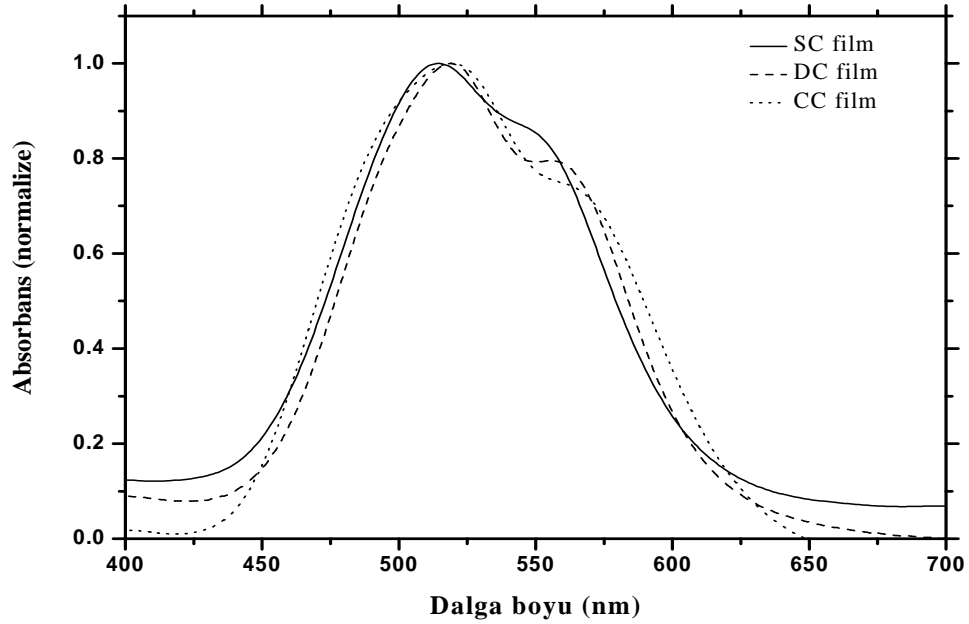
Şekil 4.1.22. Değişik PyY konsantrasyonlarında $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte hazırlanan CC filmlerin absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.1.22’de verilen absorpsiyon spektrumları incelendiğinde aynı sistemlerin farklı film hazırlama tekniklerinde oluşturulan filmlerin absorpsiyon spektrumlarına kısmen benzediği görülmektedir. Burada da pyronin konsantrasyonunun artırılması agregasyonu daha fazla artırdığı görülmektedir. Seyreltik PyY konsantrasyonlarında hazırlanan filmlerde monomerik halin daha baskın olduğu açıktır. CC filmlerde monomer bandının absorpsiyon maksimumu 560 nm ’de oluşmuştur. Konsantrasyon artışıyla oluşan yeni bandın (H-agregat bandı) dalga boyu maksimumu 520 nm ’dedir. Dikkat edilirse CC filmlerde monomer ve H-agregat bantlarının absorpsiyon maksimumları SC ve DC filmlerinkine göre kaymıştır. Bu durum değişen polaritenin ve film kalınlığının bir sonucu olduğu açıkça bellidir. Ayrıca $5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ve $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ PyY konsantrasyonlarında CC filmlerinin absorpsiyon spektrumlarında yaklaşık 580 nm civarında bir genişlemenin olduğu görülmektedir. SC ve DC filmlerinde gözlenmeyen bu durum, bu sistemde PyY moleküllerinin değişik düzenlenmeye sahip H-agregat türlerinin veya elektrostatik trimer yapılarının oluşumuyla izah edilebilir. PyY konsantrasyonunun artırılması hazırlanan CC filmlerin absorpsiyon spektrumlarını oldukça değiştirirken, floresans özelliğini nasıl etkilediği uyarma dalga boyu 500 nm kullanılarak belirlenen floresans spektrumları ile değerlendirildi (Şekil 4.1.23).



Şekil 4.1.23. Değişik PyY konsantrasyonlarında $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte hazırlanan CC filmlerin floresans spektrumları ($\lambda_{\text{ex}}=500$ nm)

PyY/PSS sisteminin CC filmlerinin floresans spektrumları incelendiğinde monomerik film olduğu kabul edilen $5,0 \times 10^{-6}$ M PyY/PSS CC filminin floresans bandının emisyon maksimumunun 568 nm'de olduğu belirlendi. Filmlerde agregasyonun artması bu filmlerin floresans özelliklerinde bir azalmaya neden olurken aynı zamanda emisyon bant maksimumunun 574 nm'ye kaymasına sebep olmuştur. Film kalınlığının ve konsantrasyonun etkisinin görüldüğü bu durum PyY'nin $1,0$ mM konsantrasyonunda hazırlanan SC, DC ve CC filmlerine ait absorpsiyon spektrumlarının normalize bir şekilde bir arada verilmesiyle daha açık bir şekilde incelenebilir (Şekil 4.1.24).



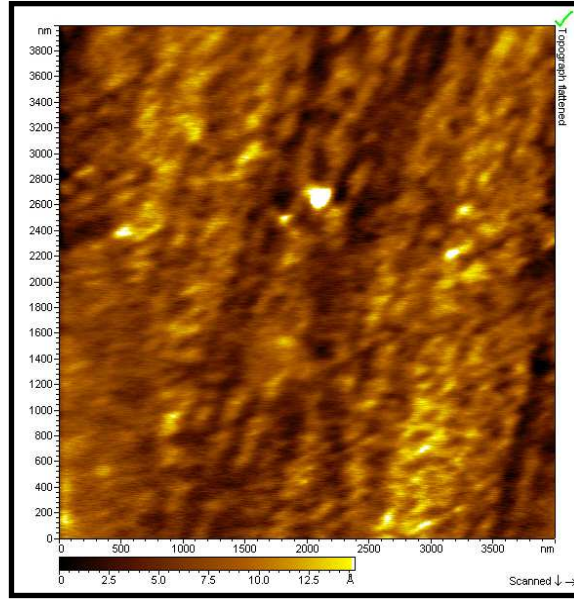
Şekil 4.1.24. 1,0 mM PyY'nin $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile birlikte hazırlanan SC, DC ve CC filmlerinin normalize absorpsiyon spektrumları

PyY için verilen absorpsiyon spektrumları dikkate alındığında dye/polimer bileşimi bütün spektrumlarda aynı olmasına rağmen, dye bileşiğinin absorpsiyon spektrumlarında değişikliğin meydana geldiği anlaşılmaktadır. Bu farklılık film kalınlığına bağlı olarak monomer-agregat dengesinin değişmesinden kaynaklanmaktadır. Bu şekilde pyronin/PSS sistemlerinde hem polimer hemde dye miktarı değiştirilerek filmlerin absorpsiyon ve floresans özellikleri rahatlıkla istenilen yönde ayarlanabilir.

4.1.1 Pyronin/PSS SC Filmlerinin AFM Görüntüleri

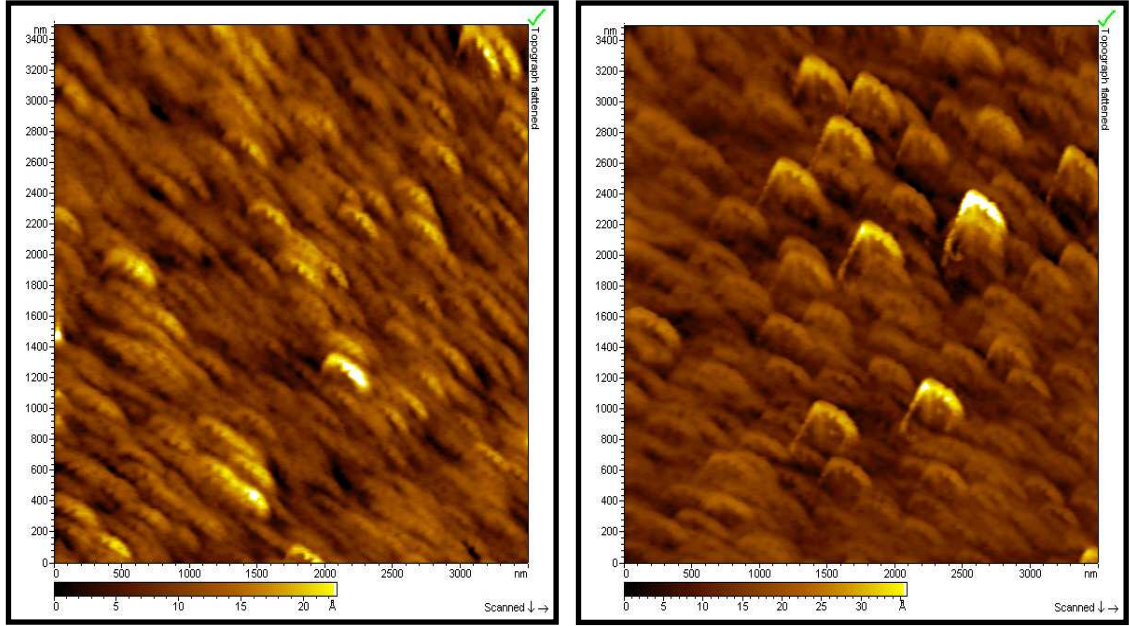
Hazırlanan pyronin/PSS bileşiminin SC filmlerinin yüzey morfolojisi AFM ile incelendi. Pyronin konsantrasyonuna bağlı olarak oluşan H-agregat yapılar filmlerin absorpsiyon ve floresans özelliklerinde meydana getirdiği değişikliklerin, filmlerin yüzey yapısı ile ilişkisi AFM ile belirlendi. Film yüzeylerinde meydana gelecek değişikliğin belirlenebilmesi için referans alınacak bir yüzeyin seçilmesi gerekmektedir. Bu amaçla filmlerde oluşan agregat yapının nasıl büyüdüğü, $5,0 \times 10^{-6}$ M PSS ile kaplı

film yüzeyi görüntüsü referans alınarak değerlendirildi. Saf PSS yüzeyi dikkate alınarak pyronin/PSS film yüzeylerinin değişimi için gerekli değerlendirmeler ve yorumlamalar aşağıda yapılmıştır. Pyronin/PSS sistemi için bütün yüzey görüntüleri $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ boyutunda alınmıştır. Saf PSS'in SC filminin yüzey görüntüsü Şekil 4.1.1.1'de verilmiştir.



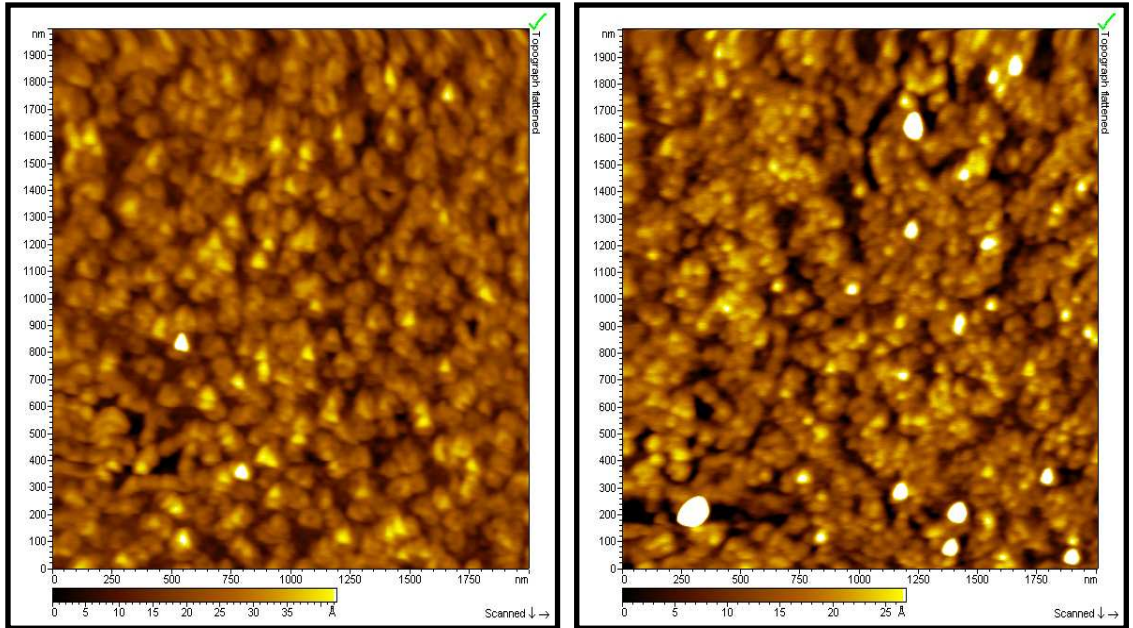
Şekil 4.1.1.1. SC yöntemiyle saf PSS ($5,0 \times 10^{-6}$ M) kaplanmış cam yüzeyinin AFM görüntüsü

Şekil 4.1.1.1'de verilen görüntü incelendiğinde PSS polimerleri yüzeyde belirgin olmayan fiberler şeklinde oluştuğu belirlenmiştir. PyB/PSS ve PyY/PSS sistemlerinin hem monomer hem de agregat filmlerinin yüzey görüntüleri Şekil 4.1.1.2'de verilmiştir. Her bir karışım için monomer ve H-agregat filmlerinin yüzey morfolojisi bir biri ile ve saf PSS'in yüzey morfolojisiyle kıyaslanarak gözlenen değişimler değerlendirilmiştir.



(a)

(b)



(c)

(d)

Şekil 4.1.1.2. Pyronin/PSS SC filmlerinin yüzey görüntüleri; (a) PyB'nin monomer filmi, (b) PyB'nin H-agregat filmi (c) PyY'nin monomer filmi (d) PyY'nin H-agregat filmi (Pyronin konsantrasyonu monomer için $1,0 \times 10^{-6}$ M ve H-agregat için $5,0 \times 10^{-4}$ M)

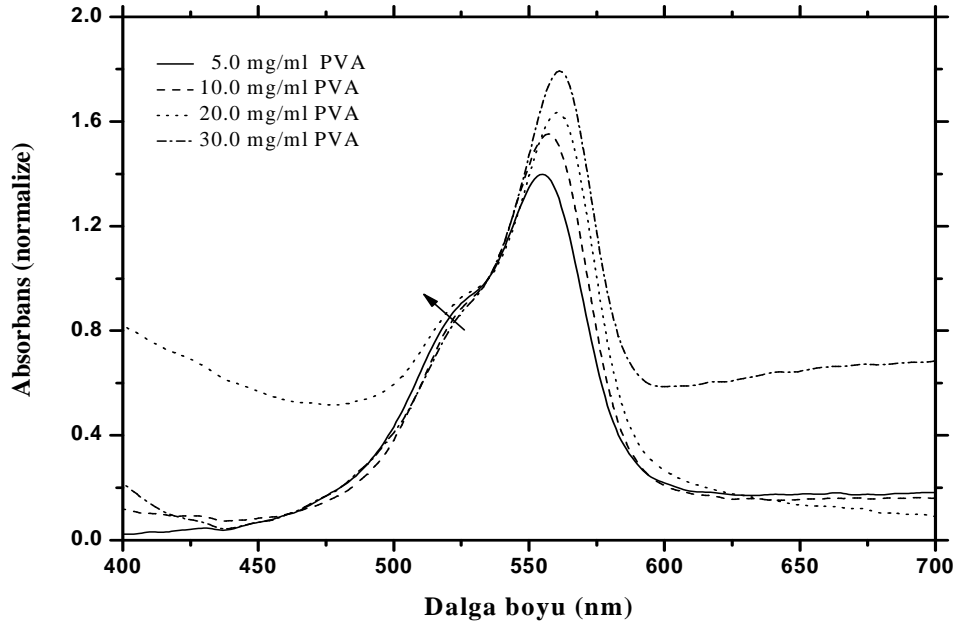
Pyronin/PSS sisteminin SC filmleri yüzey morfolojisi saf PSS filmin yüzeyiyle mukayese edildiğinde, katı yüzeylerde pyronin bileşiklerinin bulunması yüzeyin

morfolojisini değiştirmektedir. PyB/PSS karışımının monomer ve H-agregat filmlerinin yzey görüntüleri Şekil 4.1.1.2.a ve b’de verilmiştir. PyB monomer filminin yzey görüntüsü dikkate alındığında ortamda oldukça az miktarda bulunan PyB ile PSS birlikte uzun ve ince fiberler Şeklinde bir oluşum içinde olduğu görülmektedir. Bu AFM görüntüsü ve PSS ile yapılan agregat çalışmalarındaki yorumlar dikkate alındığında, katyonik PyB moleküllerinin PSS’in negatif yüklü SO_3^- gruplari ile elektrostatik olarak etkileşmesi sonucu polimer zinciri üzerine adsorbe olduğu söylenebilir (Priimagi *et al.* 2005). Burada PyB’nin konsantrasyonunun düşük olması PyB moleküllerinin birbiri ile elektrostatik etkileşim içine girebilecek mesafede olmayacak Şekilde adsorplandığı tahmin edilmektedir. Bu Şekilde oluşan PyB/PSS fiberlerinin boyu ortalama olarak 500 nm ve genişliği 100 nm’dir. PyB’nin H-agregat formunun yzey morfolojisi incelendiğinde ise monomerik filmde gözlenen ince uzun fiberlerin daha genişlediği ve kısaldığı belirlendi. Polimer zinciri üzerinde adsorbe olan PyB moleküllerinin dye konsantrasyonunun artışıyla oluşan PyB/PSS kompleksinin büyümesine neden olmuştur. Elde edilen fiberlerin uzunluğu ortalama olarak 350 nm ve genişliği 200 nm dir. Ayrıca bu görüntüde büyümemiş fiberlerin bulunması ortamda monomerik türlerin varlığını da göstermektedir. Bu durum, önceki bölümde verilen absorpsiyon spektrumları dikkate alındığında, PyB konsantrasyonunun 1,0 mM’a kadar artırılması bile agregasyonun yüzdesini çok büyük oranda artırmadığı söylenebilir. PyY/PSS karışımının monomer ve H-agregat filmlerinin AFM görüntüleri Şekil 4.1.1.2 c ve d’de verilmiştir. PyY’nin monomerik filminin yzey morfolojisi PyB’ninkinden farklı olduğu görülmektedir. PyY monomerik filmde oluşan yapıların uzun fiberler Şeklinde değilde, daha küresel olduğu görülmektedir. Şekil 4.1.1.2.d’de verilen görüntü dikkate alındığında, PyY agregatlarının küre Şeklinde büyüdüğü belirlenmiştir. Agregat yapının hem polimer zincirleri üzerinde büyüdüğü hem de polimer zincirleri arasında oluşan yaklaşık 40 nm çapında olan saf PyY agregat kümeleri (self-assemble) Şeklinde büyüdüğü belirlenmiştir. PyY için verilen AFM görüntüleri filmlerin önceki bölümde verilen absorpsiyon spektrumları dikkate alındığında, bu görüntülerin spektral sonuçları destekler nitelikte olduğu anlaşılmaktadır. Çünkü PyY’nin monomerik filmde bile agregat bandının görülmesi, monomer filmin yzeyinde de agregat kümelerinin az miktarda da olsa da varlığını desteklemektedir. Bu AFM görüntülerinde dikkatleri çeken bir durum ise, PyY moleküllerinin küre Şeklinde kümeleştiği buna karşın PyB

moleküllerinin daha çok PSS omurgası üzerinde tutunarak fiber şeklinde büyümesidir. Bu durum PyB ve PyY moleküllerinin kimyasal yapısına bakılarak anlaşılabilir. PyB’de bulunan etil grupları PyY’de bulunan metil gruplarından daha fazla sterik etkiye sahip olduğundan bu moleküllerin saf agregat kümeleri oluşturmasını engellemektedir.

4.2. Pyronin/PVA Filmleri

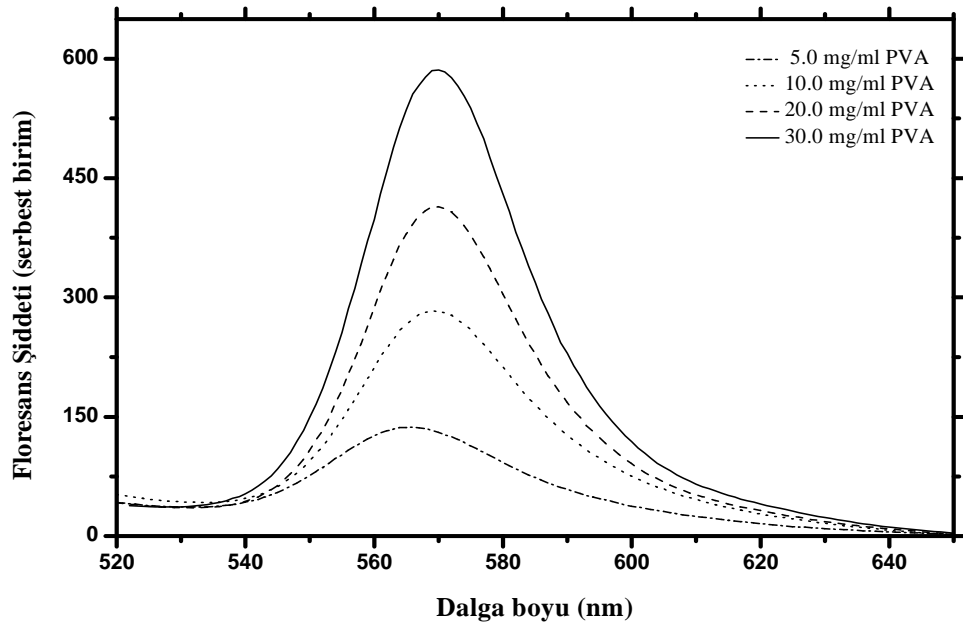
Pyronin bileşiklerinin film yapılarının hazırlanmasında kullanılan bir diğer polimer ise PVA’dür. PVA sahip olduğu OH gruplarından dolayı su içerisinde çözünebilen nötral bir polimerdir. Fakat PVA polimerinin, katyonik pyronin bileşikleriyle etkileşimi anyonik polimerlere göre daha az olacaktır (Miura *et al.* 2001). Ancak PVA polimeriyle dye bileşiği arasında iyonik etkileşimler yerine hidrojen bağlarının oluşmasıyla gerçekleşecektir. Dye moleküllerinin PVA ile hidrojen bağlarıyla etkileşmesi dye bileşiklerinin yönlenmesinde ve (veya) dağılımında değişikliğe neden olacaktır (Berlepsch *et al.* 2003). Pyroninlerin PVA ile filmleri hazırlanırken PSS ile yapılan çalışmada olduğu gibi ayrı ayrı hem polimerin hem de pyronin bileşiklerinin miktarları değiştirilerek farklı yöntemlerle film yapıları hazırlandı. Hazırlanan bu filmlerde pyronin bileşiklerinin fotofiziksel özellikleri spektroskopik teknikler yardımıyla karakterize edildi. Film hazırlamak amacıyla öncelikle sabit pyronin konsantrasyonunda ($2,5 \times 10^{-5}$ M) polimerin konsantrasyonu (5, 10, 20 ve 30 mg/ml) belirli aralıklarda değiştirilerek SC filmleri hazırlandı. PVA’un film yapılarda miktarının değiştirilmesi katı yüzeylerde pyronin bileşiklerinin dağılımını etkileyeceğinden optik özelliklerini de değiştirecektir. PyB’nin farklı miktarlarda PVA ile birlikte hazırlanan SC filmlerine ait absorpsiyon spektrumları Şekil 4.2.1’de verilmiştir.



Şekil 4.2.1. $2,5 \times 10^{-5}$ M PyB'nin değişik PVA konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmlerin absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.2.1'de verilen absorpsiyon spektrumlarında 5,0 mg/ml PVA'da hazırlanan PyB filminin absorpsiyon spektrumu dikkate alındığında, absorpsiyon maksimumu 555 nm'de olan bir absorpsiyon bandının olduğu gözlemlendi. 400-700 nm dalga boyu aralığında alınan spektrumda bu bandın yanı sıra absorpsiyon maksimumu yaklaşık 520 nm'de olan bir absorpsiyon omzunun olduğu görülmektedir. Bu absorpsiyon omuzu sistemde oluşabilecek moleküler agregasyonun sonucu olabileceği düşünülmektedir. Sabit PyB konsantrasyonunda, PVA miktarı 5, 10, 20 ve 30 mg/ml olacak şekilde değiştirilerek hazırlanan filmlerin absorpsiyon spektrumları dikkate alındığında, PVA konsantrasyonunun artırılmasıyla 555 nm'de yer alan monomer bandının maksimumu 7 nm kırmızıya kaymıştır. 5,0 mg/ml PVA ortamında absorpsiyon maksimumu 555 nm'de oluşan ve PVA miktarının artmasıyla maksimumu 562 nm'ye kayan absorpsiyon bandı PyB'nin PVA filmlerinde oluşan monomer bandıdır. Bileşimde PVA miktarının artması, PyB'nin monomerik bandının absorbans değerinin artmasına neden olmakla birlikte, aynı zamanda yaklaşık 520 nm'de oluşan absorpsiyon omzunun absorbansının azalmasına neden olmuştur. Bu durum dikkate alındığında 520 nm'de yer alan bu absorpsiyon bandının PVA'nın miktarına bağlı olarak değişmesi bu absorpsiyon bandının PyB'nin H-agregat yapısından kaynaklandığını göstermektedir. Filmlerde PVA'nın

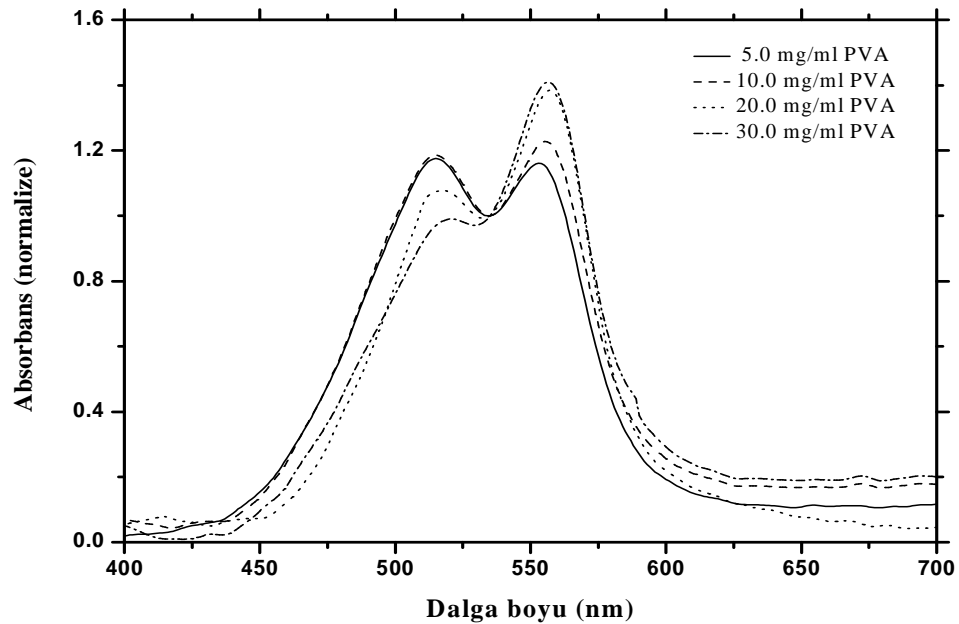
konsantrasyonunun artması, PyB moleküllerinin bir araya gelerek oluşturduğu agregat yapıları önlediği belirlenmiştir. Hazırlanan filmlerin genel olarak monomerik karakterde olması ve filmlerde oldukça az olan H-agregat yapının filmlerin floresans özelliğini nasıl etkilediğini anlamak amacıyla PyB/PVA SC filmlerin floresans spektrumları şekil 4.2.2’de verilmiştir.



Şekil 4.2.2. $2,5 \times 10^{-5}$ M PyB’nin değişik PVA konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmlerin floresans spektrumları ($\lambda_{ex}=500$ nm)

Farklı bileşimde PyB/PVA filmlerinin floresans spektrumları uyarma dalga boyu 500 nm kullanılarak kaydedilmiştir. Bu spektrumlar dikkate alındığında, absorpsiyon bant maksimumu 555 nm’de oluşan PyB/PVA filminin floresans maksimumu 565 nm’de oluşmuştur. PVA’un diğer bileşimlerine ait filmlerin floresans spektrumları dikkate alındığında, polimer konsantrasyonunun artırılması floresans bant maksimumunun 570 nm’ye kaymasına neden olmuştur. PVA miktarının etkisiyle floresans bant maksimumunda gözlenen sistematik kayma, bu filmlerin monomerik absorpsiyon bant maksimumlarında meydana gelen spektral kaymaya paralel olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Ayrıca bileşimde PVA’un artması floresans şiddetinde bir artmaya neden olmuştur. Bu durum, filmlerde PVA’un artırılması PyB moleküllerinin agregasyonunu azalttığı gibi monomerlerin daha rijit bir çevreye kavuşmasından kaynaklanmaktadır.

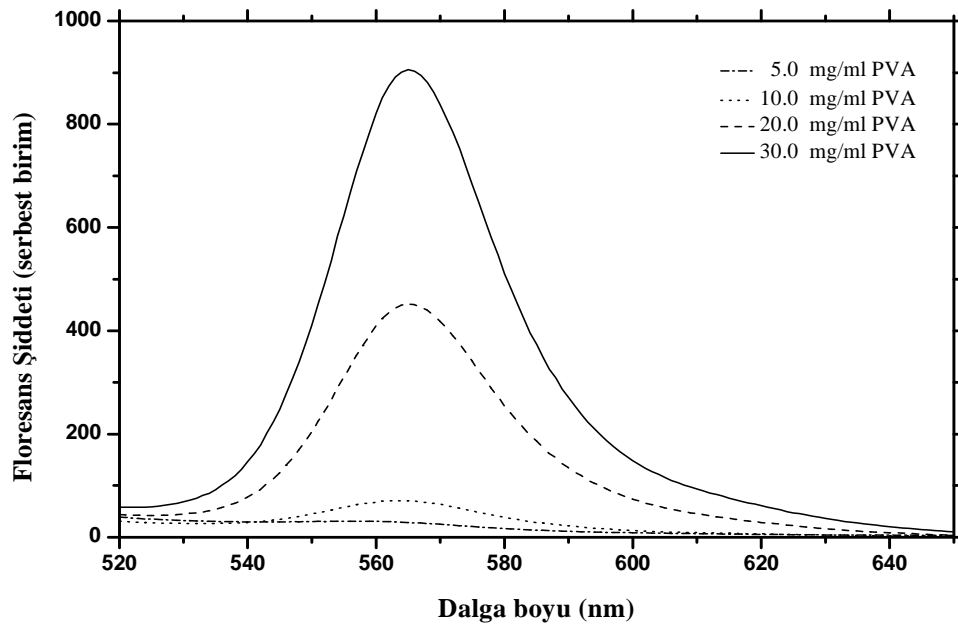
Ayrıca bu spektral bulgular düşük PVA konsantrasyonunda floresans özelliğe sahip olmayan H-agregat yapının filmlerde oluştuğunu göstermektedir. Buna rağmen bütün PyB/PVA filmlerinin floresans özelliğe sahip olması, ortamda baskın olarak bulunan PyB monomerlerinin varlığının bir sonucudur. Bu durum filmlerin absorpsiyon spektrumlarından rahatlıkla anlaşılmaktadır. Katı yüzeylerde PyB'nin moleküler davranışının incelendiği aynı şartlarda, moleküler agregasyon proseslerine moleküler yapı itibariyle daha uygun olan PyY'nin moleküler davranışı da incelendi. PyY/PVA sistemlerine ait SC filmlerinin absorpsiyon spektrumları Şekil 4.2.3'de verilmiştir.



Şekil 4.2.3. $2,5 \times 10^{-5}$ M PyY'nin farklı PVA konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmlerin absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.2.3'de verilen spektrumlardan, 400-700 nm dalga boyu aralığında PyY bileşiğinin iki absorpsiyon bandına sahip olduğu görülmektedir. En düşük (5,0 mg/ml) PVA konsantrasyonundaki filmin absorpsiyon spektrumu dikkate alındığında, absorpsiyon bantlarının maksimumları 515 nm ve 553 nm'de oluşmuştur. 553 nm'de absorpsiyon maksimumuna sahip bant, PyY'nin monomer bandıdır. 515 nm'de yer alan diğer bant ise moleküler eksiton teorisine göre PyY'nin H-agregat bandıdır. PVA miktarı filmlerde belirtilen oranlarda 30,0 mg/ml kadar artırıldığında filmlerin absorpsiyon özelliğinin değiştiği görülmektedir. Filmlerde PVA'un miktarının

artırılması, 553 nm’de oluşan monomer bandının maksimumunun 557 nm’ye kaymasına ve aynı zamanda 515 nm’de yer alan H-agregat bandının 520 nm’ye kaymasına neden olmuştur. PVA miktarının artışına paralel olarak H-agregat bandının şiddetinin azaldığı, bunun aksine monomer bandının şiddetinin arttığı belirlendi. Zakharova ve çalışma grubu J-agregat oluşturabilme özelliği olan siyan bileşiklerinin (Dye1, Dye2 ve Dye3) artan PVA konsantrasyonuyla hem çözelti ortamında hem de filmlerde agregat yapıları bozarak monomerik türlerin oluşumunu desteklediğini ifade etmiştir (Zakharova *et al.* 2003). PyB ve PyY’nin aynı konsantrasyonda hazırlanan filmlerinin absorpsiyon spektrumları kıyaslandığında PyY’nin agregasyona daha meyilli olduğu absorpsiyon spektrumlarından anlaşılmaktadır. PVA miktarına bağlı olarak hazırlanan PyY’nin SC filmlerinin floresans özellikleri incelendi. Bu amaçla PyY/PVA filmlerinin floresans spektrumları 500 nm uyarma dalga boyu kullanılarak kaydedildi (Şekil 4.2.4).

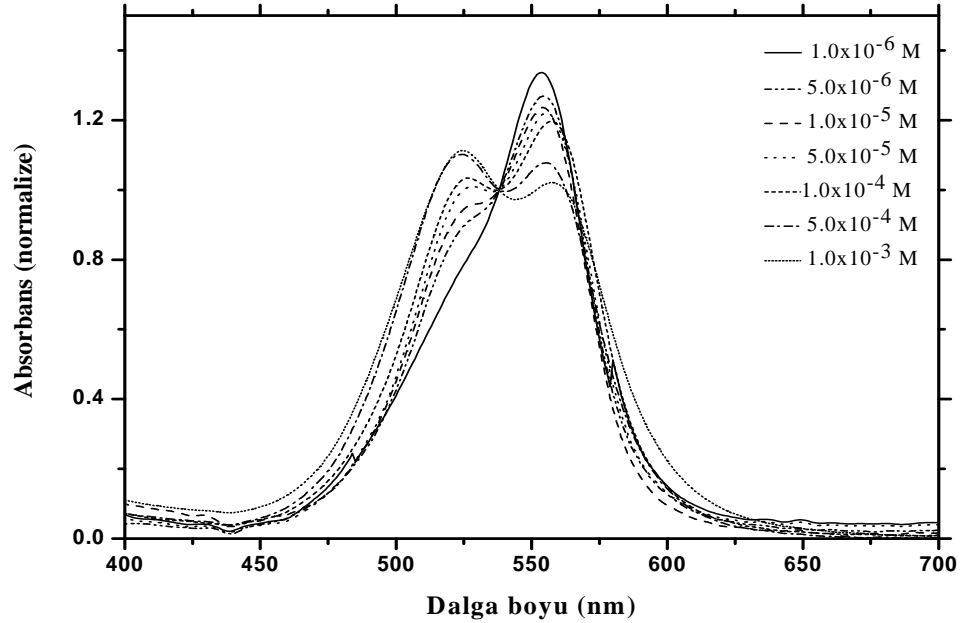


Şekil 4.2.4. $2,5 \times 10^{-5}$ M PyY’nin farklı PVA konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmlerin floresans spektrumları ($\lambda_{ex}=500$ nm)

Tahmin edileceği üzere, H-agregat yapıların daha baskın olduğu filmlerin monomerik filmlere göre floresans şiddetlerinin çok düşük olduğu belirtilmiştir. H-agregat yapının en baskın olduğu PyY/PVA (5,0 mg/ml) filmin floresans spektrumu dikkate alındığında, oldukça zayıf ve geniş olan floresans bandının maksimumu yaklaşık 560 nm’de

oluşmuştur. Filmlerde PVA konsantrasyonunun artırılmasıyla bu bandın şiddeti artmakta olup band maksimumu 565 nm'ye kaymıştır. Bu sonuçlarda PVA konsantrasyonunun etkisiyle filmlerde monomerik türün artması floresans şiddetinde bir artmaya neden olmuştur. Hem PyB/PVA hem de PyY/PVA filmlerinde değişen PVA'un miktarına bağlı olarak absorpsiyon ve floresans band maksimumunda oluşan kaymalar ve spektral değişiklikler, değişen polaritenin ve polimer miktarının artışıyla moleküllerin dağılımında meydana gelen değişikliğin bir sonucudur. Bu şekilde, PVA miktarının daha büyük oranlarda değiştirilmesiyle yüksek pyronin konsantrasyonlarında bile moleküler agregasyon önlenabilir (Priimagi *et al.* 2005). Bu şekilde floresans özelliğe sahip filmler üretilebilir ya da bir başka ifadeyle pyronin bileşiklerinin katı yüzeylerde fotofiziksel özellikleri ayarlanabilir.

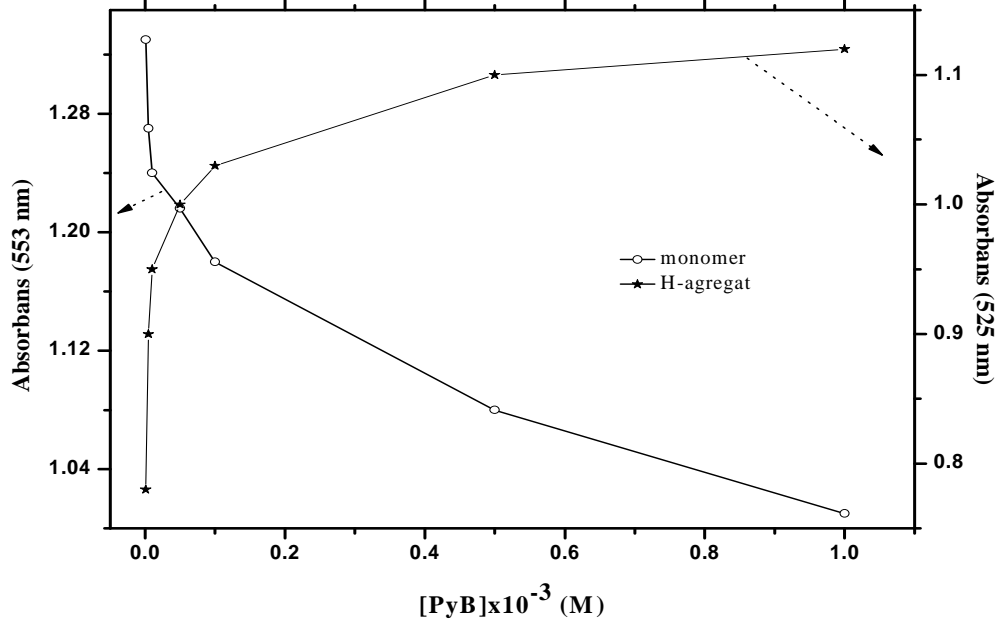
Bir diğer incelediğimiz durum ise pyronin bileşiklerinin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak film yapılar oluşturmaktır. Bu amaçla sabit bir PVA konsantrasyonu seçilerek pyronin bileşiklerinin konsantrasyonu değiştirildi ve hazırlanan filmlerin optik özellikleri spektroskopik tekniklerle incelendi. Bu çalışma için PVA konsantrasyonu 5,0 mg/ml olarak tercih edildi. Çünkü bu PVA değerinde pyronin molekülleri düşük konsantrasyonda bile agregasyona uğramaktadır. Eğer daha yüksek bir PVA konsantrasyonu seçilmiş olsaydı, pyronin bileşiklerini katı yüzeylerde spektral özelliklerini değiştirmek pek mümkün olmayacaktı. Bunun mümkün olabilmesi için çok daha yüksek pyronin konsantrasyonlarına çıkmak gerekmektedir. Pyronin bileşiklerinin saf su içerisinde 1,0 mM'dan sonra tamamen çözünme probleminin olması bu yaklaşımı mümkün kılmamaktadır. Bu nedenle su içerisinde rahatlıkla elde edebileceğimiz pyronin konsantrasyonlarında moleküler davranışını değiştirebileceğimiz pyronin/PVA filmlerini hazırlamaya imkân veren bu PVA konsantrasyonu seçilmiştir. PyB konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-6}$ M'dan $1,0 \times 10^{-3}$ M'a kadar değiştirilerek 5,0 mg/ml PVA ile birlikte SC filmleri hazırlandı. PyB/PVA filmlerine ait absorpsiyon spektrumları Şekil 4.2.5'de verilmiştir.



Şekil 4.2.5. Değişik PyB konsantrasyonlarında 5,0 mg/ml PVA ile birlikte hazırlanan SC filmlerin absorpsiyon spektrumları

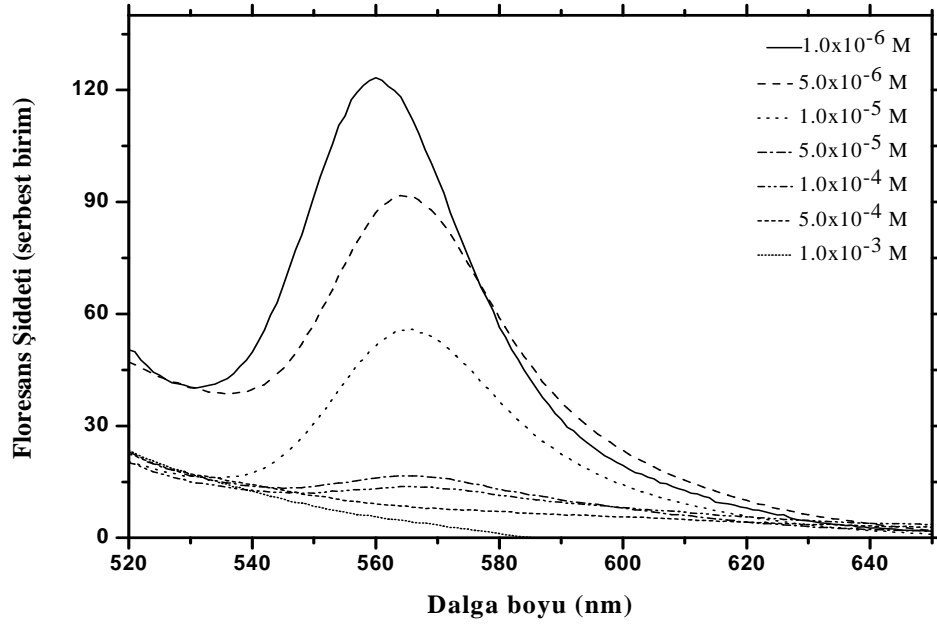
Şekil 4.2.5’de verilen absorpsiyon spektrumları dikkate alındığında, seyreltik PyB konsantrasyonunda ($1,0 \times 10^{-6}$ M) hazırlanan filme ait absorpsiyon spektrumunda absorpsiyon maksimumu 554 nm’de olan tek bir bandın olduğu görülmektedir. 553 nm’de gözlenen bu absorpsiyon bandı monomerik PyB moleküllerinin absorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. Sabit PVA bileşiminde PyB’nin konsantrasyonunun artırılmasıyla, 553 nm’de absorpsiyon maksimumuna sahip monomer bandına göre mavi bölgede yer alan yeni bir absorpsiyon bandının oluşmaya başladığı görülmektedir. Oluşan bu yeni bandın absorpsiyon maksimumu 525 nm’de yer almaktadır. PyB konsantrasyonunun artışıyla hazırlanan filmlerde 553 nm’de yer alan monomer bandının şiddeti azalırken 525 nm’de oluşan yeni bandın şiddeti artmaktadır. Moleküler eksiton teorisine göre, monomer bandına göre mavi bölgede yer alan ve PyB’nin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak şiddetinin değişmesi bu yeni absorpsiyon bandının PyB’nin H-agregat bandı olduğunu göstermektedir. Ortamda PyB konsantrasyonunun artışıyla değişen monomer-agregat dengesinin sonucu olarak seyreltik şartlarda 553 nm’de yer alan monomer bandının maksimumu yaklaşık 3 nm kırmızıya kaymıştır. PyB’nin konsantrasyonuna bağlı olarak ortaya çıkan monomer-agregat dengesi her iki türün maksimum absorpsiyon gösterdiği dalga boyundaki

absorbans değerlerinin PyB konsantrasyonuna karşı grafik edilmesiyle incelenebilir. PyB/PVA sistemi için bu durum Şekil 4.2.6’da verilmiştir.



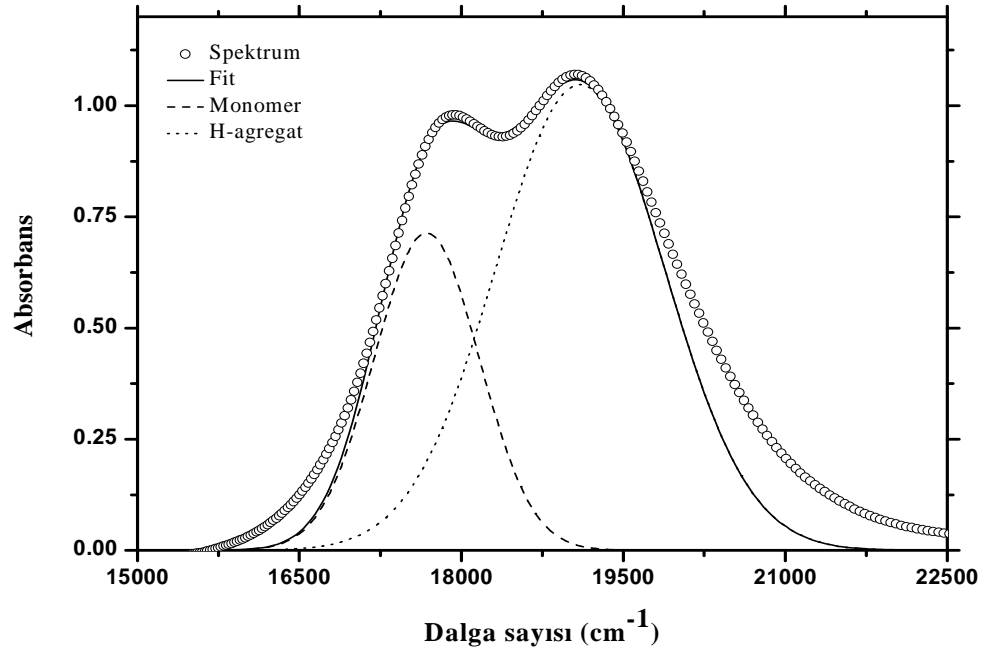
Şekil 4.2.6. PyB/PVA SC filmlerinde monomer ve H-agregat dengesinin PyB konsantrasyonuna göre değişimi

Burada PyB'nin monomeri için 553 nm'de, H-agregat formu için 525 nm'deki absorbansları PyB konsantrasyonuna karşı grafik edilmiştir. Grafik incelendiğinde, PyB konsantrasyonunun artmasıyla monomerik türün absorbansı azalırken, H-agregatın absorbansında bir artış meydana gelmiştir. Belirtilen bu değişikliğin, düşük PyB konsantrasyonlarında daha belirgin olduğu görülmektedir. 1,0 mM'a yakın PyB konsantrasyonlarında monomer-agregat dengesinin değişimi seyreltik konsantrasyonlarda olduğu kadar keskin değildir. SC filmlerin floresans özelliklerini incelemek ve H-agregat yapının PyB/PVA filmlerin floresans özelliğine etkisi, 500 nm uyarma dalga boyunun kullanılarak kaydedilen floresans spektrumları ile belirlendi. PyB/PVA filmlerine ait floresans spektrumları Şekil 4.2.7'de verilmiştir.



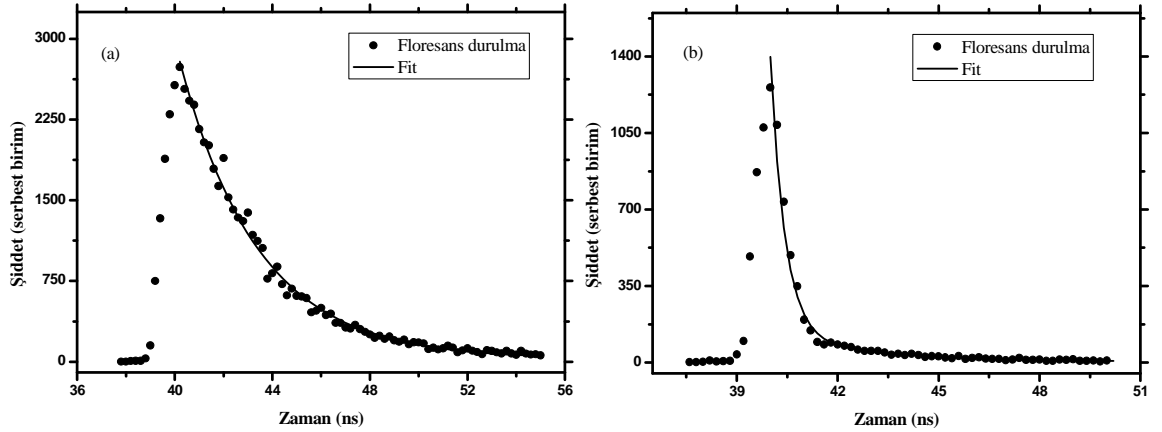
Şekil 4.2.7. Değişik PyB konsantrasyonlarında 5,0 mg/ml PVA ile birlikte hazırlanan SC filmlerin floresans spektrumları ($\lambda_{\text{ex}}=500$ nm)

PyB/PVA filmlerine ait floresans spektrumları incelendiğinde, konsantrasyon artışıyla floresans şiddetinde ciddi bir azalmanın olduğu dikkat çekmektedir. Seyreltik PyB konsantrasyonunda hazırlanan monomerik filmin floresans bant maksimumu 560 nm’de oluşmuştur. PyB konsantrasyonunun artışıyla bu floresans bandının şiddetinin azaldığı hatta $1,0 \times 10^{-4}$ M konsantrasyon değerinden sonra floresans bandının hemen hemen kaybolduğu belirlenmiştir. Ayrıca konsantrasyon artışıyla absorpsiyon spektrumlarında gözlenen monomer-agregat dengesinin değişmesi ve monomer bandının bir kaç nm kırmızıya kaymasının sonucu olarak floresans spektrumlarında monomerik filmler için elde edilen 560 nm’deki emisyon bant maksimumu 565 nm’ye kaymıştır. Absorpsiyon ve floresans spektrumlarının değerlendirilmesi neticesinde, PyB’nin filmlerde H-agregat yapısının olduğu belirlenmiştir. PyB/PVA filmlerinde oluşan H-agregat yapı için α açısı denklem 4.1 yardımıyla hesaplandı. PyB/PVA sistemi için bu değer çalışılan konsantrasyon aralığında agregasyonun en yoğun olduğu 1,0 mM PyB konsantrasyonunda hazırlanan filmin absorpsiyon spektrumundan hesaplandı (Şekil 4.2.8).



Şekil 4.2.8. PyB'nin agregat spektrumunun bileşenlerine ayrılması

Gaussian fonksiyonuna göre fit edilerek bileşenlerine ayrılan spektrumdan, PyB'nin H-agregat yapısı için açı değeri $\alpha=70^\circ$ olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değer eksiton teorisiyle belirtilen H-agregat yapılar için geçerli olan açı değerlerine uygundur. Agregat spektrumdan ayrılan saf monomer ve saf H-agregat spektrumlarının FWHM değerleri 1144 ve 1840 cm^{-1} olarak belirlendi. Burada PyB/PVA sisteminde PyB'nin H-agregat bandının monomer bandından daha geniş olduğu belirlendi. PVA'lü ortamda güçlü floresans özelliğe sahip PyB monomer filmlerinin ve floresans özelliği bulunmayan H-agregat yapıların olduğu filmlerde monomerik PyB moleküllerinin floresans yaşam ömürlerinin nasıl değiştiği incelenmiştir. Önemli fotofiziksel bir parametre olan floresans ömrü, filmlerin zamana bağlı olarak alınan floresans durulma spektrumlarının fit edilmesinden belirlendi. PyB'nin $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ monomerik ve H-agregat yapının olduğu $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ 'lık filmlerinin 500 nm uyarma dalga boyunda ve her bir filmin emisyon maksimumunda kaydedilen floresans durulma spektrumları Şekil 4.2.9'da verilmiştir.

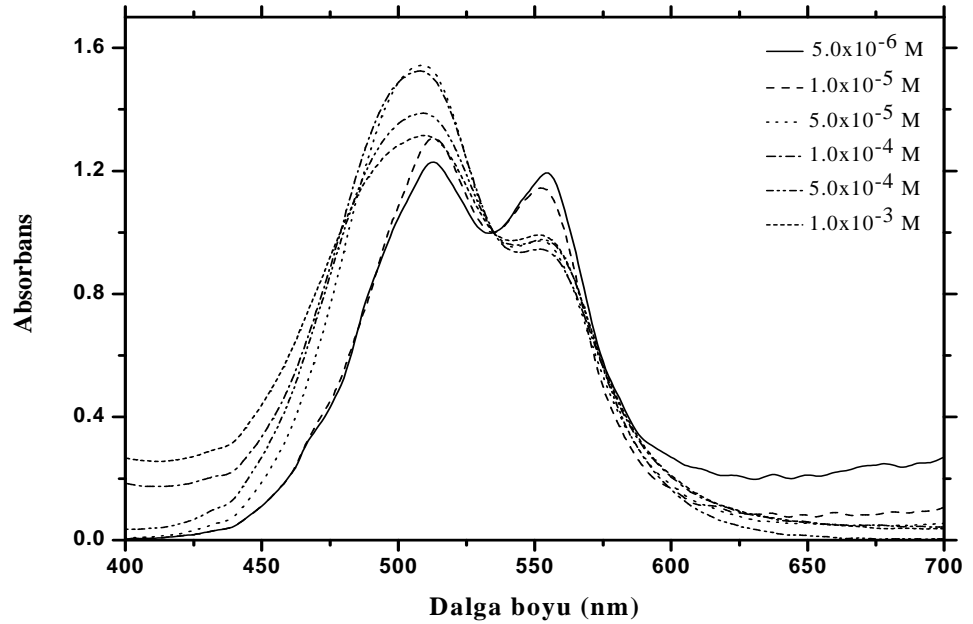


Şekil 4.2.9. PyB'nin PVA ile birlikte monomer (a) ve H-agregat (b) ihtiva eden filmlerinin floresans durulma spektrumları

Şekil 4.2.9.a'da monomer filme ait, Şekil 4.2.9.b'de ise H-agregat yapının bulunduğu filme ait floresans durulma spektrumları ve fit'leri verilmiştir. Farklı konsantrasyonda PyB içeren bu filmlerin floresans durulma spektrumları öncelikle tek eksponansiyele göre fit edildi. Bu işlem neticesinde sadece PyB'nin monomer filminin tek eksponansiyel olduğu buna karşın H-agregat yapılı içeren filmde elde edilen floresans durulma spektrumunun iki eksponansiyel olduğu istatistiksel parametrelerden belirlenmiştir. Oda şartlarında alınan bu floresans durulma spektrumlarından monomerik PyB/PVA filminden floresans ömrü $\tau_1=3,22\pm 0,05$ ns ($\chi^2=0,81$) olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değer monomerik PyB moleküllerine ait floresans ömrüdür. H-agregat yapının olduğu filmde hesaplanan floresans ömürleri, hızlı bileşen için $\tau_1=0,43\pm 0,02$ ns ($\chi^2=0,62$) ve yavaş bileşen için $\tau_2=2,50\pm 0,06$ ns ($\chi^2=0,62$) olarak belirlenmiştir. H-agregat yapının bulunduğu filmlerden hesaplanan 0,43 ns'lik floresans ömrü, farklı etkileşim içinde olan veya farklı yönelime sahip PyB moleküllerinden kaynaklanırken 2,50 ns olarak hesaplanan floresans ömrü ise PyB monomerlerine aittir. Hesaplanan bu değerler dikkate alındığında monomerik PyB'nin floresans ömrü 3,22 ns'den 2,50 ns'ye azalmıştır. Floresans ömürlerde gözlenen bu azalma ortamda konsantrasyona bağlı olarak oluşan ve floresans özelliğe sahip olmayan H-agregat yapıdan kaynaklandığı anlaşılmıştır. Ayrıca karışımda PyB konsantrasyonunun artması, bu dye moleküllerinin PVA ile farklı şekilde etkileşmesine neden olmaktadır. Bu sonuca, monomer filmlerin floresans durulma spektrumlarının tek eksponansiyel, H-

agregat filmlerin iki eksponansiyel olmasından ulaşılmıştır. Sonuç olarak PyB/PVA sistemi için, monomerik filmlerde PyB monomerleri homojen bir dağılıma sahip iken H-agregat filmlerde PyB monomerlerinin farklı dağılıma sahip olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Miura ve grubu, merosiyanin dye bileşiğinin J-agregat filmleri için PVA ortamında tek eksponansiyel olduğu, buna karşın PVS filmlerinde iki eksponansiyel olduğunu rapor etmiştir (Miura *et al.* 2001). Bu durum, filmlerde J-agregat yapının homojen olarak dağılıp dağılmaması şeklinde izah edilmiştir.

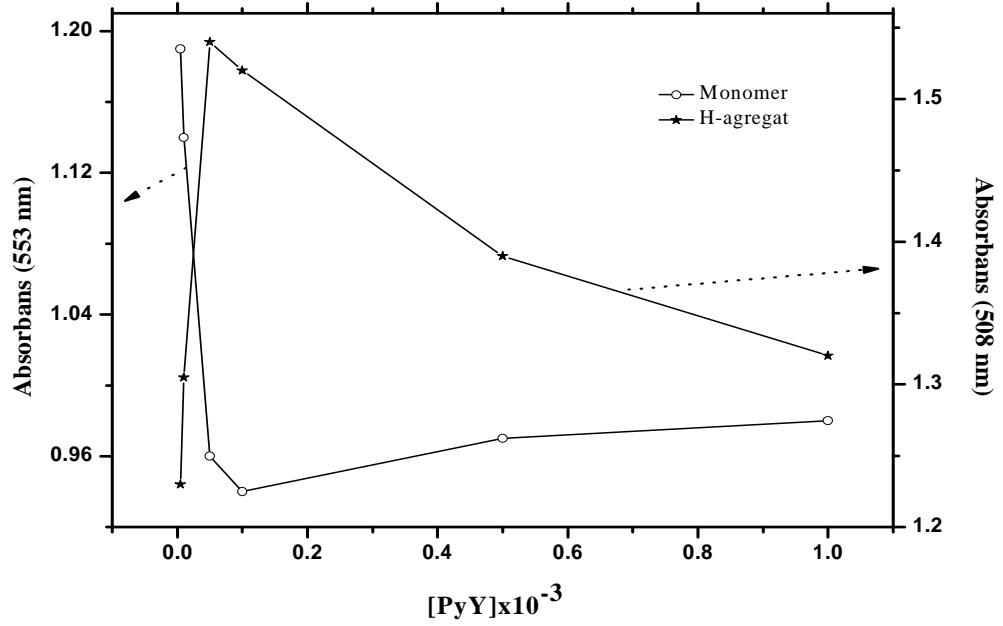
PyY'nin PVA ile katı yüzeylerde etkileşimi PyB'de olduğu gibi, PyY'nin konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak incelendi. Bu çalışmada PyY'nin konsantrasyonu $5,0 \times 10^{-6}$ M'dan $1,0 \times 10^{-3}$ M'a kadar değiştirilmiştir. PyY/PVA karışımlarının SC filmlerine ait absorpsiyon spektrumları Şekil 4.2.10'da verilmiştir.



Şekil 4.2.10. Değişik PyY konsantrasyonlarında 5,0 mg/ml PVA ile birlikte hazırlanan SC filmlerin absorpsiyon spektrumları

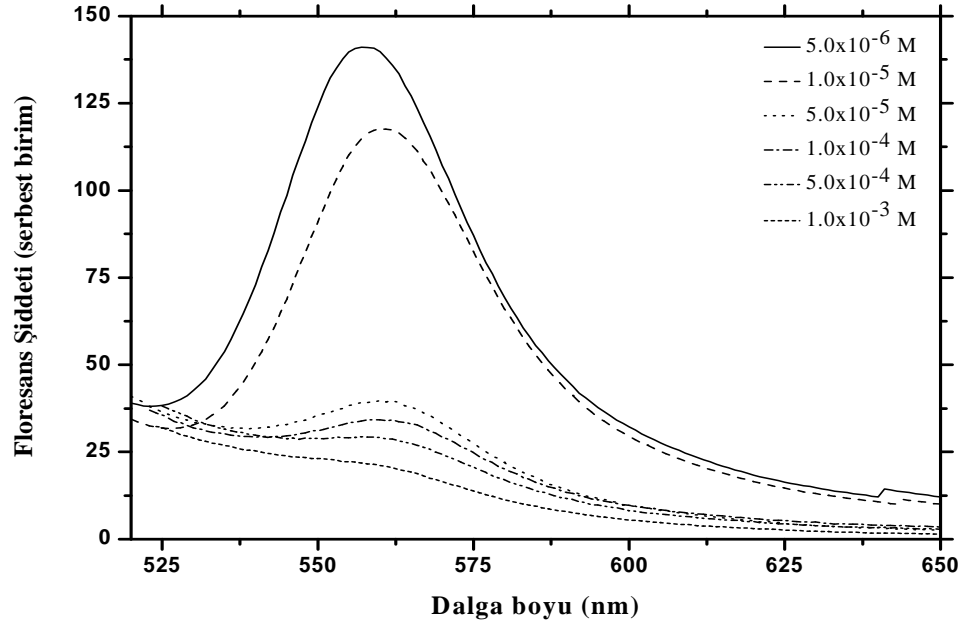
Şekil 4.2.10'da verilen absorpsiyon spektrumlarından, $5,0 \times 10^{-6}$ M PyY/5,0 mg/ml PVA karışımına ait filmin absorpsiyon spektrumu dikkate alındığında, absorpsiyon spektrumunun iki absorpsiyon bandına sahip olduğu görülmektedir. Bu absorpsiyon

bantlarının maksimumları 513 nm ve 553 nm’de oluşmuştur. PyY bileşiği ile ilgili daha önceden yapılan çalışmalar dikkat alındığında, 553 nm’de yer alan bandın PyY’nin monomer bandı olduğu anlaşılmıştır (Onganer and Arık 2003; Meral 2004). Monomer bandına göre daha yüksek enerjili bölgede yer alan diğer absorpsiyon bandı ise PyY’nin bu bölgede oluşması muhtemel H-agregat bandıdır. Filmlerde PyY konsantrasyonu artırıldığında, 553 nm’de yer alan monomer bandının absorbansının azaldığı, buna karşın H-agregat bandının (513 nm) absorbansının ise arttığı ve absorpsiyon bandının genişlemesiyle birlikte bant maksimumunun 508 nm’ye kaydığı belirlenmiştir. Spektrumlara dikkat edilirse agregat bandının genişlemesi yaklaşık 500 nm’de oluşan yeni bir banttandır kaynaklandığı görülmektedir. Daha sonra PyY konsantrasyonunun daha fazla artışı (0,5 ve 1,0 mM) H-agregat bandının şiddetini azaltırken absorpsiyon bandı genişlemesine neden olmuştur. Ayrıca bu esnada monomer bandının şiddeti çok az miktarda artmıştır. Absorpsiyon spektrumlarının şeklinde meydana gelen bu spektral değişikliklerin aksine, H-agregat bandının absorpsiyon maksimumu değişmeden kalmıştır. PyY konsantrasyonuna bağlı olarak SC filmlerin absorpsiyon spektrumlarında meydana gelen değişiklik, monomer ve H-agregat bandının absorbansına karşı PyY konsantrasyonunun grafik edilmesiyle daha iyi anlaşılabilir. PyY moleküllerinin filmlerde oluşturduğu monomer-agregat dengesinin PyY konsantrasyonuna göre değişimi Şekil 4.2.11’de verilmiştir.



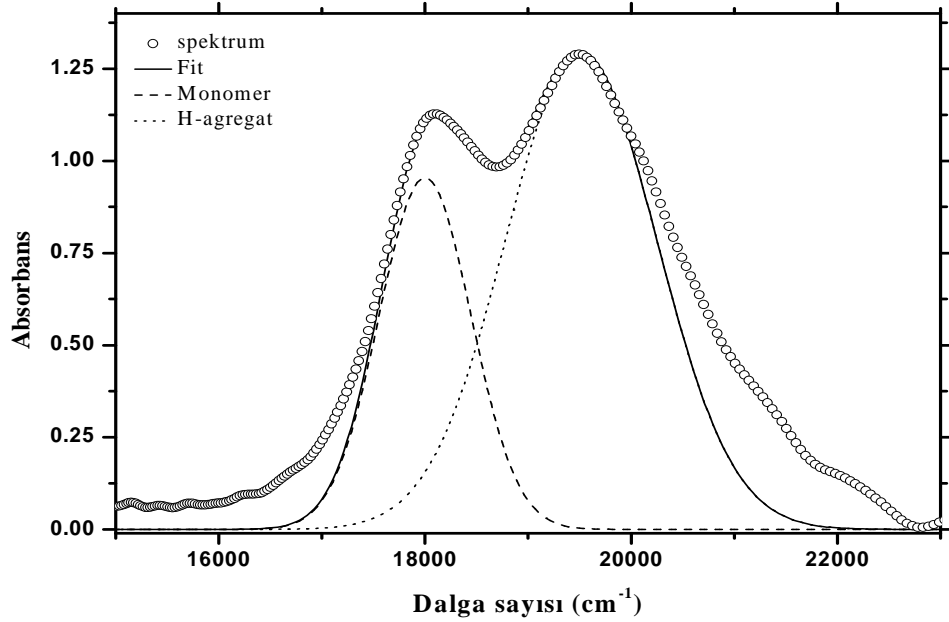
Şekil 4.2.11. PyY/PVA SC filmlerinde monomer ve H-agregat dengesinin PyY konsantrasyonuna göre değişimi

Şekil 4.2.11’de verilen grafikten elde edilen sonuçlar daha önce verilen PyY/PSS karışımları için elde edilenlerden farklıdır. Çünkü diğer sonuçlarda genellikle pyronin konsantrasyonunun artışı H-agregat’ın absorptansını artırırken monomerin absorptansını azaltmıştır. Şekil 4.2.11’de verilen grafik dikkatle incelenirse $5,0 \times 10^{-5}$ M konsantrasyona kadar monomerin absorptansı hızla düşerken H-agregat bandının absorptansı aynı şekilde artmıştır. Bu konsantrasyondan sonra özellikle H-agregat’ın absorptansında belirgin bir düşüş olurken monomer bandının absorptansında azda olsa bir artışın olduğu görülmektedir. Absorpsiyon spektrumlarında konsantrasyona bağlı gözlenen bu durumların, filmlerin floresans özelliklerini nasıl değiştireceği uyarma dalga boyu 500 nm’de kaydedilen floresans spektrumları ile incelendi. PyY/PVA SC filmlerine ait floresans spektrumları Şekil 4.2.12’de verilmiştir.



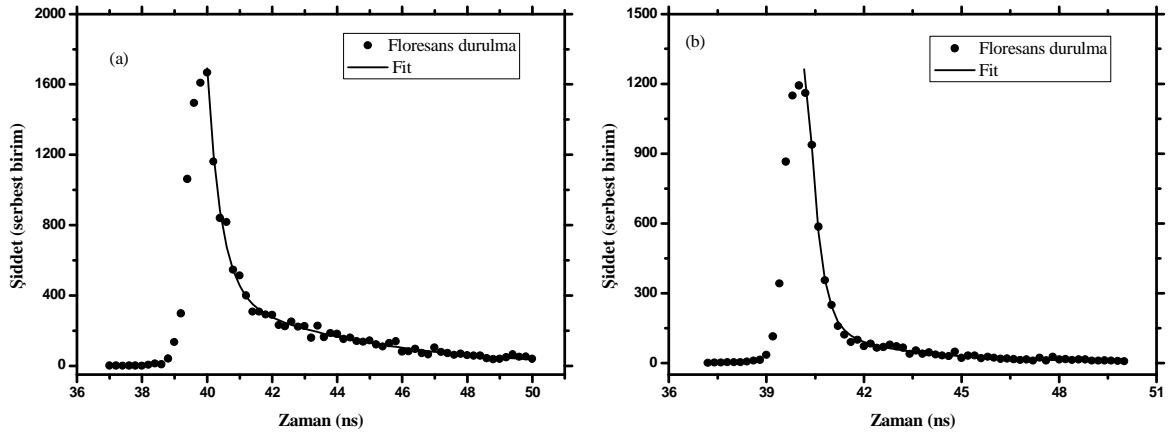
Şekil 4.2.12. Değişik PyY konsantrasyonlarında 5,0 mg/ml PVA ile birlikte hazırlanan SC filmlerin floresans spektrumları ($\lambda_{ex}=500$ nm)

PyY/PVA filmlerine ait floresans spektrumları incelendiğinde en seyreltik PyY konsantrasyonunda hazırlanan filmin floresans spektrumunda emisyon maksimumu 557 nm'de olan tek bir floresans bandının olduğu belirlenmiştir. Filmlerde PyY konsantrasyonu artırılmasıyla emisyon maksimumunun kırmızıya kaydığı (yaklaşık olarak 562 nm) ve şiddetinin önemli oranda azaldığı belirlenmiştir. PyY/PVA sisteminde oluşan agregat yapı için, agregat yapıların tanımlanmasında kullanılan α açısı hesaplanmıştır. Bu amaçla $1,0 \times 10^{-5}$ M PyY/PVA filmine ait absorpsiyon spektrumu Gaussian fonksiyonuna göre fit edilerek bileşenlerine ayrıldı ve bu açı değeri hesaplandı. PyY'nin agregat filminin absorpsiyon spektrumunun bileşenlerine ayrılmış hali Şekil 4.2.13'de verilmiştir.



Şekil 4.2.13. PyY'nin agregat spektrumunun bileşenlerine ayrılması

Gaussian fit verilerek bileşenlerine ayrılan bu absorpsiyon spektrumundan $\alpha=70^\circ$ olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu sonucun eksiton teorisiyle uyumlu olduğu görülmektedir. Verilen bu spektrumdan saf monomer ve saf H-agregat bantları için FWHM sırayla 1053 ve 1732 cm^{-1} olarak belirlendi. Burada önceki bölümlerde belirttiğimiz gibi saf agregat absorpsiyon bandının saf monomer bandından daha geniş olduğu FWHM değerlerinden görülmektedir. Sabit PVA ortamında PyY'nin konsantrasyonu değiştirilerek hazırlanan filmlerde PyY konsantrasyonuna bağlı olarak floresans özellikleri kolaylıkla değiştirilebilmektedir. Sistemlerin floresans özelliklerinin bir fonksiyonu olarak, uyarılmış seviyede kalma süresi olarak bilinen floresans ömür değerleri, zamana bağlı olarak alınan floresans durulma spektrumlarından hesaplanmıştır. PyY için SC filmlerinde güçlü bir monomerik film elde edilemediğinden PyY/PVA sistemi için, monomerik filmlerde PyY moleküllerinin floresans ömürlerini hesaplamak için $1,0 \times 10^{-6}$ M CC filminin floresans durulma spektrumu kullanıldı. PyY'nin $1,0 \times 10^{-6}$ M monomerik CC ve H-agregat yapının baskın olduğu $5,0 \times 10^{-4}$ M SC filmlerinin 500 nm uyarma dalga boyunda ve filmlerin emisyon maksimumlarında kaydedilen floresans durulma spektrumları Şekil 4.2.14'de verilmiştir.

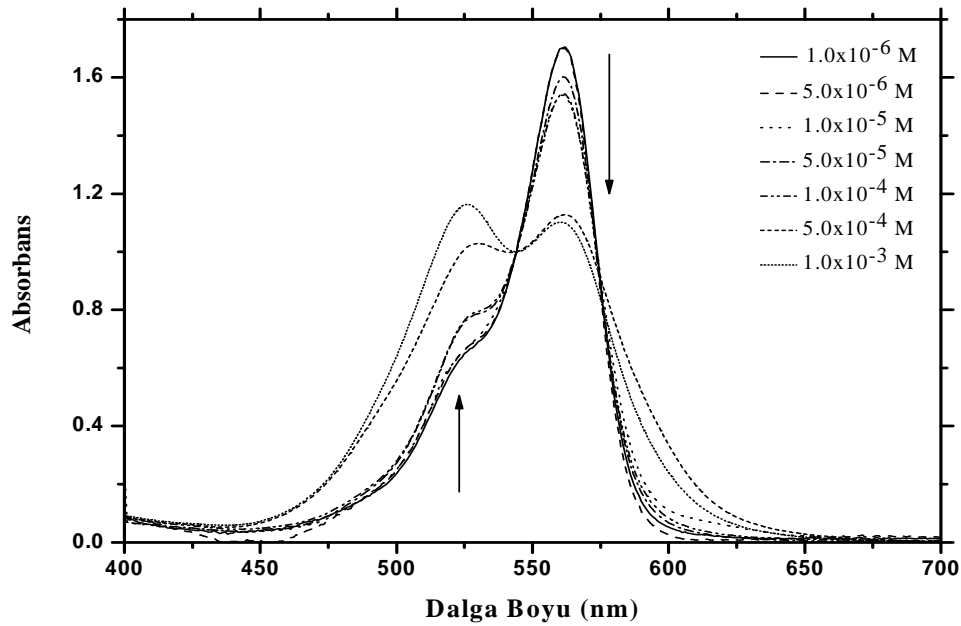


Şekil 4.2.14. PyY'nin PVA ile birlikte monomer (a) ve H-agregat (b) ihtiva eden filmlerinin floresans durulma spektrumları

Burada şekil 4.2.14.a'da PyY'nin monomerik filmine ait floresans durulma spektrumu, şekil 4.2.14.b'de ise H-agregat yapının bulunduğu filmlere ait floresans durulma spektrumları fit'leriyle birlikte verilmiştir. PyY monomerik filmleri için CC fimlerinin kullanılması, PVA ile hazırlanan filmlerde kaplanmanın çok iyi ve homojen olması nedeniyle PyY'nin moleküler davranışıyla ilgili herhangi bir problemin oluşmayacağı düşüncesiyle yapıldı. PyY'nin farklı konsantrasyonlarını içeren bu filmlerin floresans durulma spektrumları öncelikle tek eksponansiyeye göre fit edildi. Bu işlem neticesinde PyB'de olduğu gibi sadece PyY'nin monomer filminde tek eksponansiyel olduğu buna karşın H-agregat yapıyı içeren filmlerin iki eksponansiyeye göre verilen fit'e uyduğu istatistik veriler dikkate alınarak belirlendi. Oda şartlarında kaydedilen bu floresans durulma spektrumlarından PyY/PVA sisteminin monomerik filmin floresans ömrü $\tau_1=3,50\pm 0,03$ ns ($\chi^2=0,89$) olarak hesaplandı. Hesaplanan bu değer PyY monomerlerine ait floresans ömrüdür. H-agregat yapının olduğu filmlere ait floresans ömürleri hızlı bileşen için $\tau_1=0,32\pm 0,04$ ns ($\chi^2=0,86$) ve yavaş bileşen için $\tau_2=2,41\pm 0,05$ ns ($\chi^2=0,86$) olarak hesaplandı. Burada 0,32 ns olarak hesaplanan floresans ömrü PVA matriksinde farklı bir yönelime sahip PyY moleküllerine ait iken 2,41 ns olarak hesaplanan değer ise PyY'nin monomerlerine aittir. Floresans durulma spektrumlarından hesaplanan PyY monomerlerine ait floresans ömürleri 3,50 ns'den 2,41 ns'ye azalmıştır. Monomerik türlerin floresans ömürlerinde gözlenen bu azalma, ortamda konsantrasyona bağlı olarak oluşan ve ışımsız iç dönüşüm proseslerini

tetikleyen H-agregat yapıdan kaynaklandığı anlaşılmıştır. Ayrıca pyronin konsantrasyonunun artması pyronin/PSS sisteminde olduğu gibi bu moleküllerin daha kısa floresans ömürlerine sahip türlerinin oluşmasına yani iki eksponansiyel olmasına neden olmuştur.

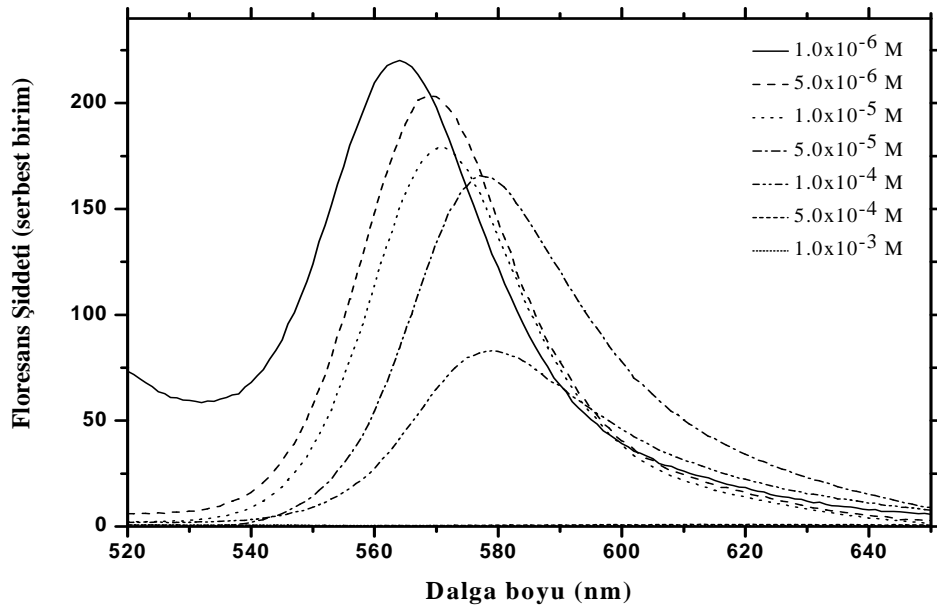
Film kalınlığının, pyronin moleküllerinin dağılımı ve yönelimi üzerine etkisini incelemek amacıyla, pyronin/PVA filmleri DC ve CC teknikleriyle hazırlandı. Ancak burada hazırlanan DC ve CC filmlerin spektral sonuçları benzer olduğundan sadece CC filmlerine ait sonuçlar verilmiştir. Bu durum PVA polimerinin diğer polimerlerle kıyaslandığında cam yüzeyinde daha homojen bir şekilde yayılmasının bir sonucu olarak düşünülebilir. PyB'nin 5,0 mg/ml PVA ile birlikte hazırlanan CC filmlerine ait absorpsiyon spektrumları Şekil 4.2.15'de verilmiştir.



Şekil 4.2.15. Değişik PyB konsantrasyonlarında 5,0 mg/ml PVA ile birlikte hazırlanan CC filmlerin absorpsiyon spektrumları

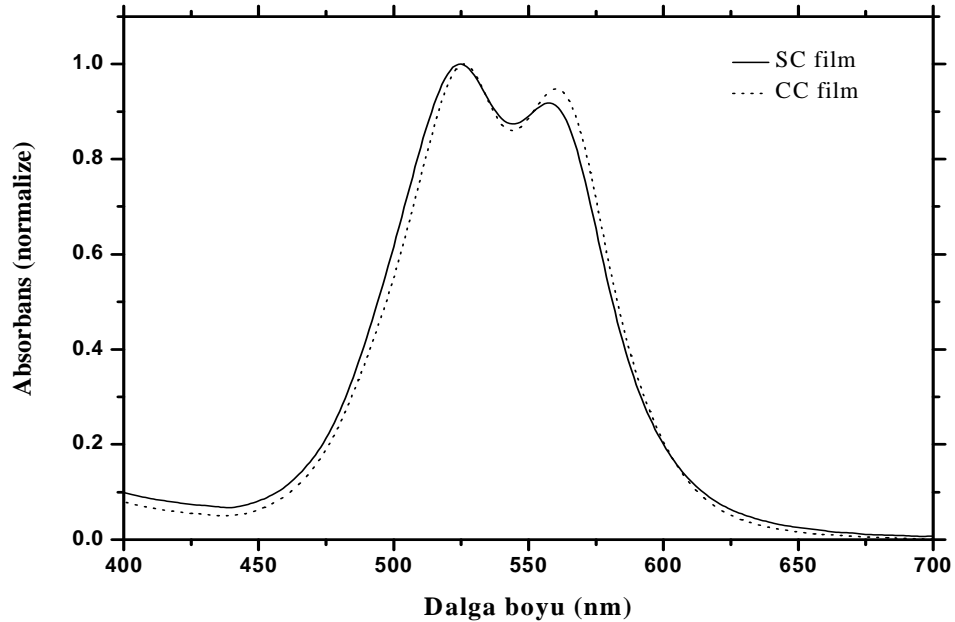
Şekil 4.2.15'de verilen absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, düşük PyB konsantrasyonlarında monomer bandının daha baskın olduğu görülmektedir. Monomer bandının absorpsiyon maksimumu 561 nm'de oluşmuştur. PyB konsantrasyonu yaklaşık

$1,0 \times 10^{-6}$ M'dan $1,0 \times 10^{-4}$ M'a kadar artırılmasıyla hazırlanan filmlerde agregasyonun az olduğu alınan absorpsiyon spektrumlarından anlaşılmıştır. PyB konsantrasyonu $5,0 \times 10^{-4}$ M ve $1,0 \times 10^{-3}$ M olduğunda hazırlanan filmlerde agregasyonun çok daha fazla olduğu görülmektedir. Bu konsantrasyon değerlerinde hazırlanan filmlerin absorpsiyon spektrumları dikkate alındığında iki absorpsiyon bandının oluştuğu belirlenmiştir. Bu absorpsiyon bantlarının maksimumları 527 nm'de (H-agregat) ve 562 nm'de oluşmuştur. Şekil 4.2.15'de verilen absorpsiyon spektrumlarından agregasyonun olduğu filmlerin absorpsiyon bantları dahada genişlemiştir. Yüksek PyB konsantrasyonunda hazırlanan filmlerde 580-630 nm arasında görünür bölge ışığını daha geniş bir bant aralığında absorpladığı görülmektedir. Monomer bandına göre düşük enerjili bölgede gözlenen bu değişim, oluşması muhtemel J-tipi bir agregasyonun bir sonucu olabilir. Ayrıca PyB'nin PVA matrisinde hazırlanan CC filmlerinde yüksek konsantrasyonlarda dahi (agregasyonun en fazla olduğu) monomer bant maksimumu kaymamıştır. PSS'de aynı şartlar altında alınan spektrumlardan bu durum net bir şekilde görülmektedir. Bu sonuçlar, PyB/PVA CC filmlerinin homojen bir şekilde hazırlandığının bir göstergesidir. Bu filmlerin floresans özelliğe sahip olup olmama durumu alınan floresans spektrumlarıyla incelenmiştir. Bu amaçla hazırlanan bu filmlerin 500 nm uyarma dalga boyunda kaydedilen floresans spektrumları Şekil 4.2.16'de verilmiştir.



Şekil 4.2.16. Değişik PyB konsantrasyonlarında 5,0 mg/ml PVA ile birlikte hazırlanan CC filmlerin floresans spektrumları

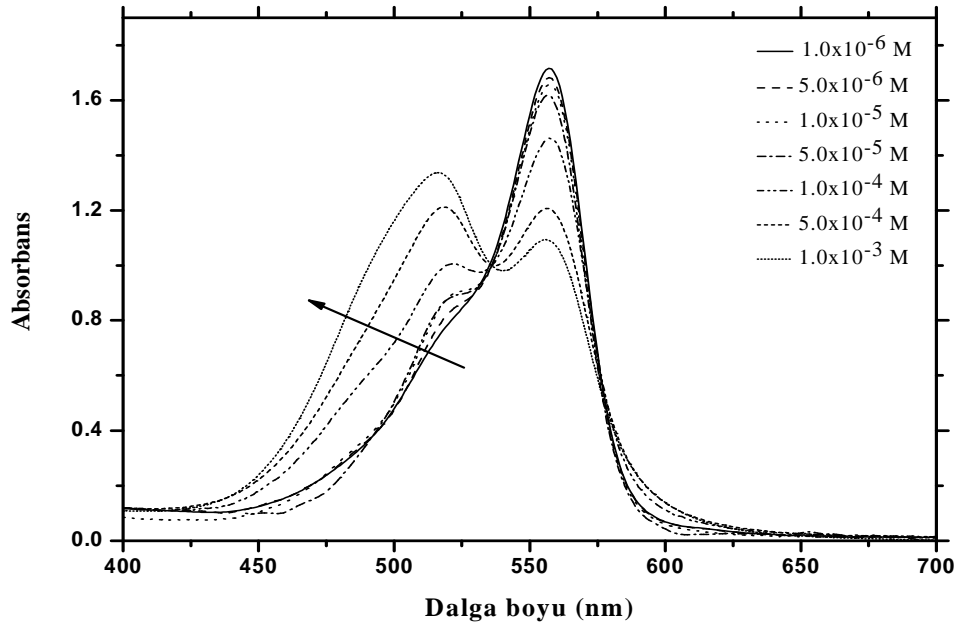
Şekil 4.2.16'da verilen floresans spektrumları dikkate alındığında, farklı konsantrasyonlarda hazırlanan CC filmlerden farklı şiddetlerde floresans bantları elde edilmiştir. Seyreltik şartlarda hazırlanan filmlerden alınan floresans spektrumlarında emisyon maksimumu 564 nm'de oluşmuştur. PyB konsantrasyonunun artması, hazırlanan filmlerin floresans spektrumlarının şiddetinde bir azalmaya ve dalga boyu maksimumunun kırmızıya kaymasına neden olmuştur. Bu şartlar altında en düşük PyB konsantrasyonunda ($1,0 \times 10^{-3}$ M) hazırlanan CC filminin floresans bant maksimumu 578 nm'de oluşmuştur. Floresans şiddetinde meydana gelen bu azalma ve dalga boyu maksimumunun kırmızıya kayması, H-agregat yapının oluşmasının bir sonucudur. Film kalınlığına bağlı olarak PyB/PVA karışımının CC filmlerinin spektral özelliklerinin değiştiği belirlenmiştir. Bu durum PyB/PVA bileşiminin aynı olduğu SC ve CC filmlerinin absorpsiyon spektrumlarının normalize edilerek aynı grafikte verilmesiyle daha net bir şekilde görülebilir. Bu amaçla $1,0 \times 10^{-3}$ M PyB'nin filmlerinin absorpsiyon spektrumları Şekil 4.2.17'de verilmiştir.



Şekil 4.2.17. PyB/PVA SC ve CC filmlerinin absorpsiyon spektrumları

PyB'nin 1,0 mM konsantrasyonu için verilen spektrumlar dikkate alındığında SC filmlerde agregasyonun daha fazla olduğu belirlenmiştir. Kısaca film kalınlığının

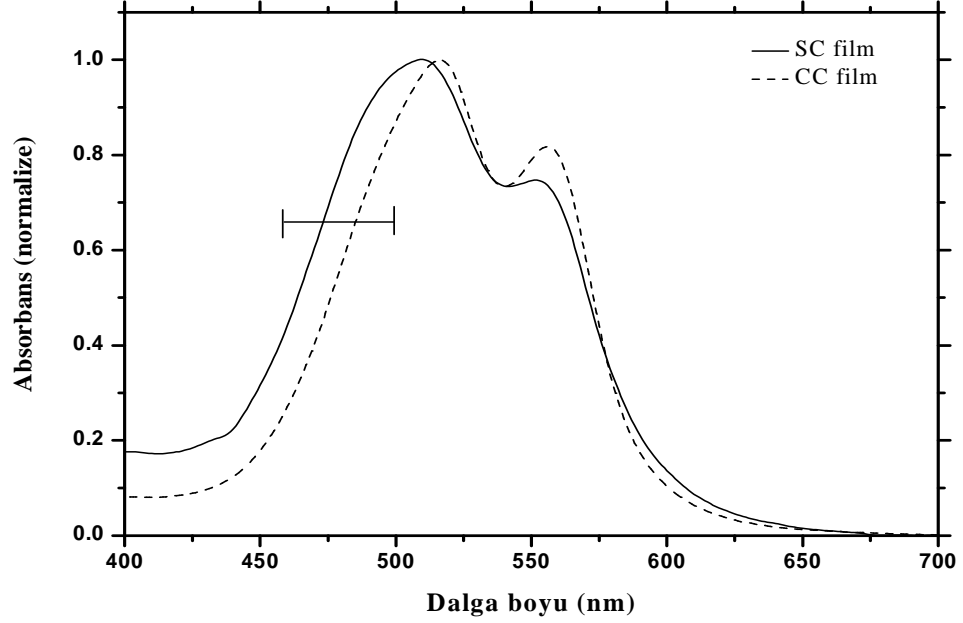
artması hazırlanan filmlerde monomerik moleküllerin artmasına bununla birlikte hem H-agregat hem de monomer bandının 1 nm kırmızıya kaymasına neden olmuştur. PVA'un katı yüzeyinde fazla miktarda olması moleküler agregasyonu önlemektedir. PSS matriksinde bu durum PyB için tam tersi şeklinde olduğu belirlenmiştir. Aynı şartlar altında PyY'nin DC ve CC filmleri hazırlandı. PyB'de olduğu gibi PyY için hazırlanan DC ve CC filmlerin sonuçları birbirine yakın olduğundan burada da sadece CC filmlerin sonuçları verilmiştir. Burada DC ve CC filmler arasında gözlenen tek fark, absorpsiyon spektrumlarındaki absorbans değerlerinin değişmesidir. PyY/PVA CC filmlerinin absorpsiyon spektrumları Şekil 4.2.18'de verilmiştir.



Şekil 4.2.18. Değişik PyY konsantrasyonlarında 5,0 mg/ml PVA ile birlikte hazırlanan CC filmlerin absorpsiyon spektrumları

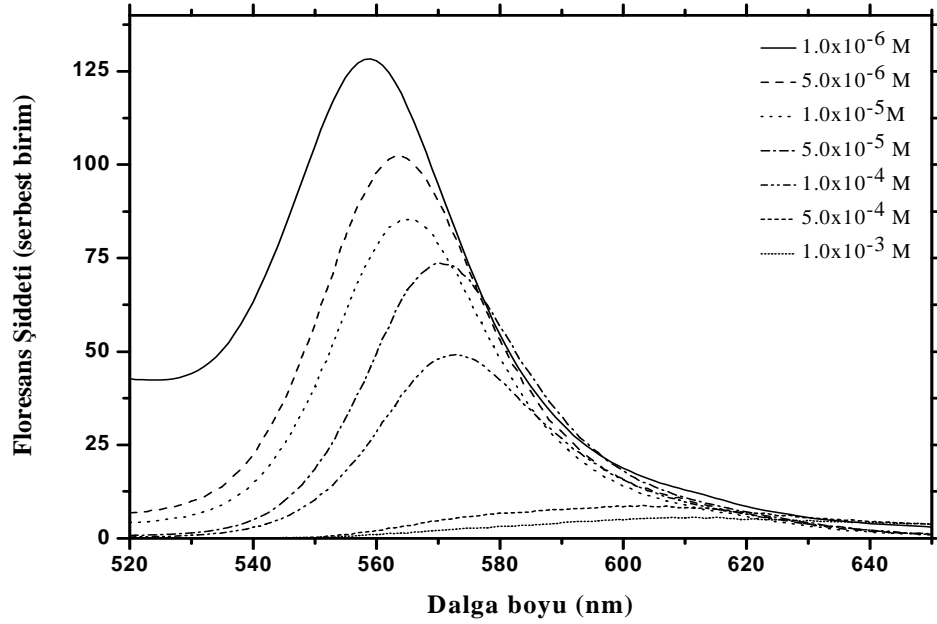
Şekil 4.2.18'de PyY'nin $1,0 \times 10^{-6}$ M konsantrasyondaki CC filminin absorpsiyon spektrumu incelendiğinde PyY'nin monomer bandının maksimumunun 557 nm'de olduğu belirlenmiştir. CC filmlerinde PyY'nin konsantrasyonunun artırılmasıyla 557 nm'de yer alan monomer bandının yanı sıra absorpsiyon maksimumu 515 nm'de olan PyY'nin H-agregat bandı oluşmuştur. Absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, konsantrasyon artışıyla PyY'nin monomere göre daha kısa dalga boylu bölgede ışığı absorplama özelliğinin artmasına neden olurken, SC filmlerde gözlenen yeni bir

absorpsiyon bandının oluşmasıyla meydana gelen bant genişlemesinin olmadığı görülmektedir. Daha kalın PyY/PVA filmlerinde PVA'un PyY'nin moleküler davranışına etkisi, PyY'nin aynı konsantrasyonda hazırlanan SC ve CC filmlerinin absorpsiyon spektrumlarıyla kıyaslanarak belirlenebilir (Şekil 4.2.19).



Şekil 4.2.19. PyY/PVA karışımının SC ve CC filmlerinin normalize absorpsiyon spektrumları

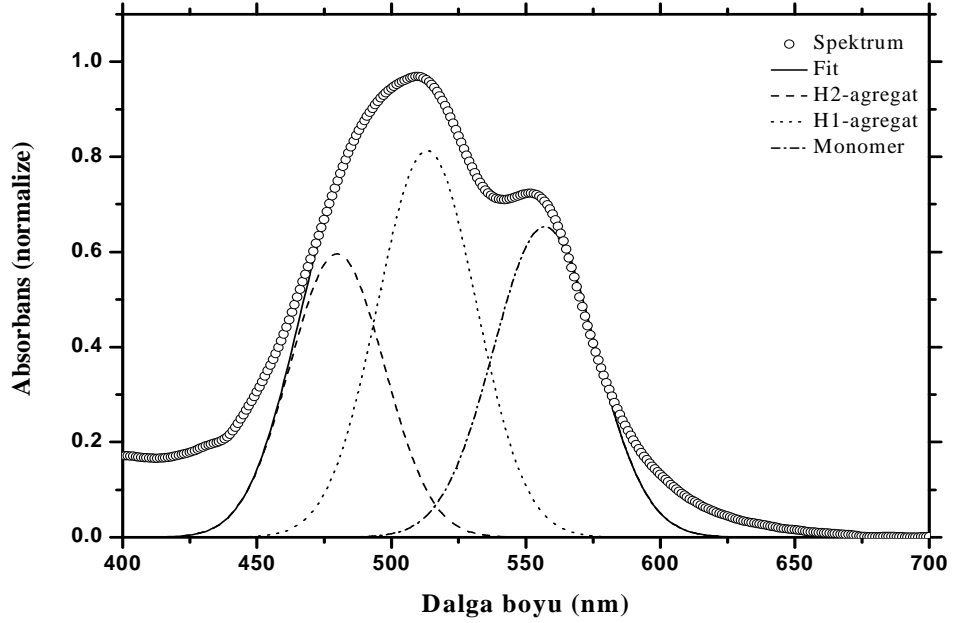
Şekil 4.2.19'de verilen spektrumlardan aynı konsantrasyonda hazırlanan SC ve CC filmleri arasındaki spektral fark açıkça görülmektedir. Burada agregat bandının maksimumunda oluşan kayma ve bant genişliğinde meydana gelen artış en belirgin fark olarak ortaya çıkmaktadır. PyB'de olduğu gibi burada da filmin kalınlığı PyY bileşiklerinin agregat yapılarının oluşmasını azaltmaktadır. Pyronin bileşiklerinin PSS ile birlikte hazırlanan filmlerinde moleküler agregasyonun dye bileşiklerinin polimer zincirleri üzerine adsorpsiyonu sonucu olduğu belirtilmişti. PVA sisteminden elde edilen spektral bulgular, agregasyonun polimer zincirleri üzerinde değil de daha çok polimer zincirleri arasında dye moleküllerinin bir araya gelmesiyle oluştuğunu göstermektedir. Hazırlanan PyY/PVA karışımının CC filmlerinin floresans özellikleri, uyarma dalga boyu 500 nm kullanılarak oda şartlarında alınan floresans spektrumlarıyla incelendi (Şekil 4.2.20).



Şekil 4.2.20. Değişik PyY konsantrasyonlarında 5,0 mg/ml PVA ile birlikte hazırlanan CC filmlerin floresans spektrumları ($\lambda_{\text{ex}}=500$ nm)

PyY için kaydedilen floresans spektrumları dikkate alındığında, konsantrasyon artışıyla filmlerin floresans özelliğini kaybettiği görülmektedir. Seyreltik şartlarda hazırlanan CC filminin emisyon maksimumu 559 nm’de yer almaktadır. Floresans şiddeti, filmlerde oluşan H-agregat yapıdan dolayı azaldığı ve emisyon bant maksimumunun yaklaşık 573 nm’ye kaydığı belirlenmiştir.

PyY/PVA sisteminde dye konsantrasyonunun artışı ile birlikte PyY’nin agregat bandının karakterizasyonu için Origin 7.5 grafik programı kullanıldı. Bu program yardımıyla agregat spektrumu Gaussian fonksiyonuna göre fit edilerek bileşenlerine ayrıldı ve spektral değerleri belirlendi. Oluşan bu yeni agregat bandı, H2-agregat bandı olarak isimlendirilirken diğer sistemlerde “H-agregat” olarak isimlendirilen absorpsiyon bandı ise “H1-agregat” olarak isimlendirilmiştir. Origin 7.5 programına göre bantlarına ayrılan PyY’nin 1,0 mM konsantrasyonundaki SC filminin absorpsiyon spektrumu Şekil 4.2.21’de verilmiştir.

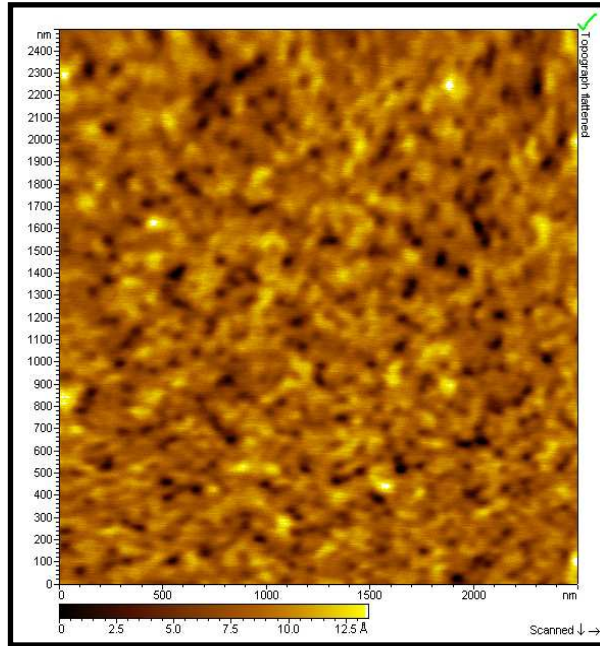


Şekil 4.2.21. 1,0 mM PyY'nin agregat spektrumunun bileşenlerine ayrılması

Agregat spektruma uygun fit verilerek analiz edilen absorpsiyon spektrumunda H2-agregat bandının absorpsiyon maksimumu 480 nm'de, H1-agregatın 513 nm'de ve monomerin 557 nm'de olduğu belirlendi. Onganer ve grubu tarafından yapılan çalışmada PyY'nin koloidal SiO₂ ortamında H-agregat bandının 575 nm'de olduğu belirtilmiştir (Onganer and Arık 2003). Bileşenlerine ayrılan bu bantların absorpsiyon maksimumlarının farklı olmasının yanı sıra, FWHM değerleri de farklıdır. FWHM değerleri H2-agregat için 41 nm, H1-agregat için 43 nm ve monomer için 45 nm olarak belirlenmiştir. Görüldüğü gibi H2-agregatın absorpsiyon bandının daha dar olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca, H2-agregat bandı olarak adlandırılan bu absorpsiyon bandı PyY moleküllerinin trimer (veya tetramer) yapılarının oluşması veya PyY moleküllerinin konsantrasyon artışıyla farklı moleküler düzenlenmeye sahip agregat kümelerinin oluşumunun bir sonucu olduğu düşünülmektedir. PyY için yukarıda belirtilen literatür bilgisi dikkate alındığında bu absorpsiyon bandının farklı düzenlenmeye sahip H-agregat bandı olduğu ortaya çıkmaktadır. PyY agregat yapıları hem kendi kendine biriken kümeler olarak hem de PVA polimeri ile hidrojen bağları yardımıyla adsorplanması sonucu oluşabilir.

4.2.1 Pyronin/PVA Karışımının SC Filmlerinin AFM Görüntüleri

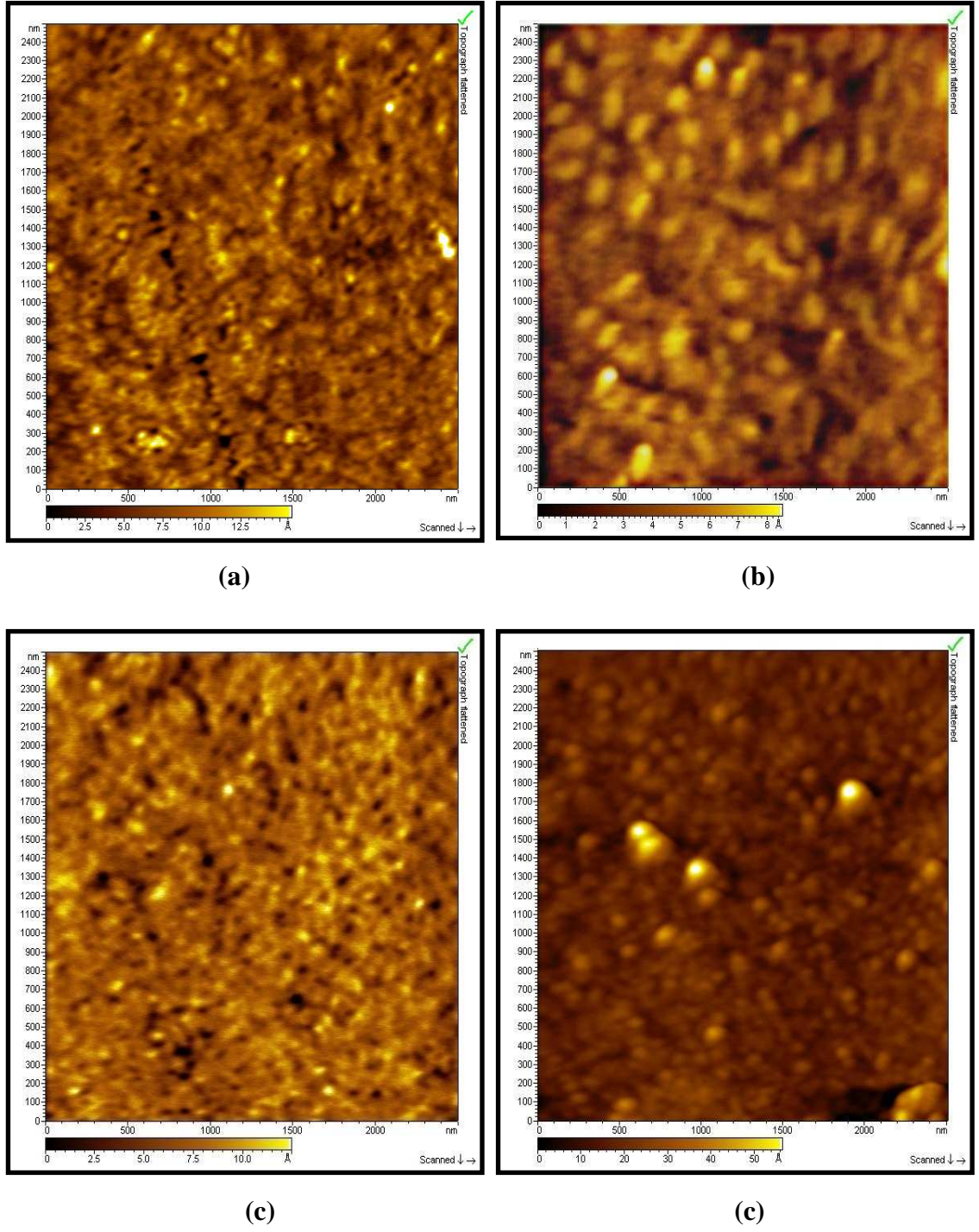
Pyronin/PVA karışımlarının SC filmlerinin yüzey yapısı AFM ile incelendi. Hazırlanan filmlerin absorpsiyon ve floresans özelliklerinde meydana gelen değişikliğin yüzey yapısıyla ilişkisini belirleyebilmek için yalıtkan yüzeylerin morfolojisini belirlemede oldukça kullanışlı olan AFM kullanılmıştır. Burada yüzeyde meydana gelebilecek olası değişiklikler karışık filmlerle aynı şartlarda hazırlanan saf PVA filminin yüzey yapısıyla kıyaslanarak değerlendirildi. Spektral veriler esas alınarak, belirlenen pyronin bileşiklerinin agregat yapılarının katı yüzeyde nasıl büyüdüğü belirlenmiş olacaktır. Alınan bütün yüzey görüntüleri $2,5 \mu\text{m} \times 2,5 \mu\text{m}$ boyutundadır. Karışım filmlerinin hazırlandığı şartlarda hazırlanan saf PVA'un SC filminin yüzey görüntüsü Şekil 4.2.1.1'de verilmiştir.



Şekil 4.2.1.1. PVA kaplı cam yüzeyinin AFM görüntüsü

Yaklaşık 95°C 'de hazırlanan saf PVA polimerinin yüzey yapısı incelendiğinde yüzeyin oldukça homojen fakat pürüzlü olduğu anlaşılmıştır. Polimer yapılar arasında hemen hemen aynı büyüklükte boşlukların olduğu görülmektedir. PyB ve PyY bileşiklerinin

PVA polimeri ile birlikte hazırlanan monomerik ve H-agregat SC filmlerine ait yüzey görüntüleri Şekil 4.2.1.2’de verilmiştir.



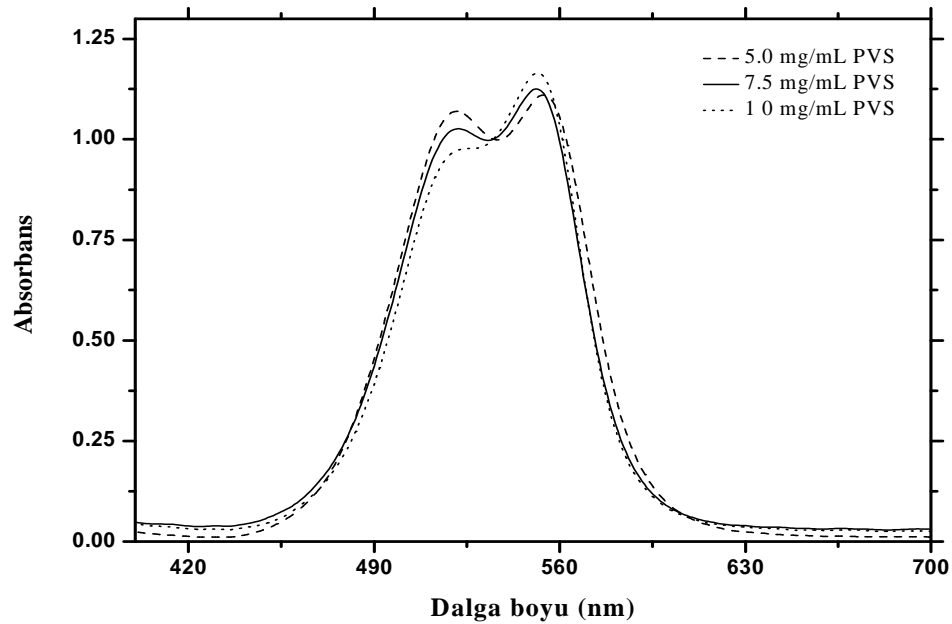
Şekil 4.2.1.2 Pyronin/PVA ile kaplı cam yüzeyinin AFM görüntüsü (a) PyB monomer, (b) PyB H-agregat (c) PyY monomer (d) PyY H-agregat

PyB/PVA karışımının monomer ve H-agregat filmlerinin yüzey görüntüleri sırasıyla Şekil 4.1.1.2.a ve b'de verilmiştir. PyB'nin monomerik filminin yüzey görüntüsü dikkate alındığında ortamda oldukça az miktarda bulunan PyB'nin yüzeyi çok etkilemediği görülmektedir. Elde edilen yüzey görüntüsünün saf PVA ile hemen hemen aynı olduğu anlaşılmıştır. Fakat monomerik filmin yüzeyinin saf PVA'dan daha düzgün olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlardan PyB moleküllerinin polimer zincirleri arasında oluşan boşluklarda veya polimer zincirleri arasında monomerik halde bulunduğu söylenebilir. Şekil 4.1.1.2 b'de verilen PyB'nin H-agregat filminin AFM görüntüsü incelendiğinde saf PVA ve PyB'nin monomerik filminin yüzeyinden oldukça farklı olduğu görülmektedir. PyB moleküllerinin PVA zincirleri arasında oval bir şekilde büyüdüğü görülmektedir. Oluşan bu agregat yapıların eni 100 nm ve boyu 180 nm olarak belirlendi. Bu bileşiğin PSS polimeri ile birlikte hazırlanan agregat filmlerinde PyB moleküllerinin polimer zinciri üzerinde buna benzer şekilde büyüdüğü belirlenmiştir. Şekil 4.2.1.2.c ve d'de verilen PyY'nin farklı konsantrasyonlardaki yüzey görüntüleri incelenecek olursa, monomerik filmlere ait yüzey görüntülerinin hem saf PVA'nın hem de PyB'nin monomer filminin yüzey görüntüsü ile aynı olduğu anlaşılmaktadır. Ancak PyY'nin monomerik filminin yüzeyinde agregat yapılara benzer oluşumların olduğu görülmektedir. Şekil 4.2.1.2.d'de verilen PyY'nin PVA ile birlikte oluşturduğu H-agregat filmlerinin yüzey görüntüleri dikkatlice incelenecek olursa, PyY moleküllerinin H-agregat yapılarının küresel bir şekilde büyüdüğü anlaşılmaktadır. Oluşan bu agregat yapıların çapları ortalama 140 nm'dir. Bu yüzey görüntüsünden oluşan agregatların aynı boyutta olmadığı anlaşılmıştır. Boyut olarak daha büyük fakat sayıca daha az agregat kümelerinin absorpsiyon spektrumlarında gözlenen ve absorpsiyon bant maksimumu 485 nm'de olan agregat türlerine ait olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca bu yüzey görüntülerinden PyY'nin agregat yapılarının PVA polimerinin oluşturduğu gözeneklerde büyüdüğü belirlenmiştir.

4.3. Pyronin/PVS Filmleri

Bu bölümde pyronin bileşiklerinin PVS polimeri ile katı yüzeyde hazırlanan filmleriyle ilgili spektroskopik sonuçlar verilmiştir. PVS, pek çok dye bileşiklerinin agregasyonu

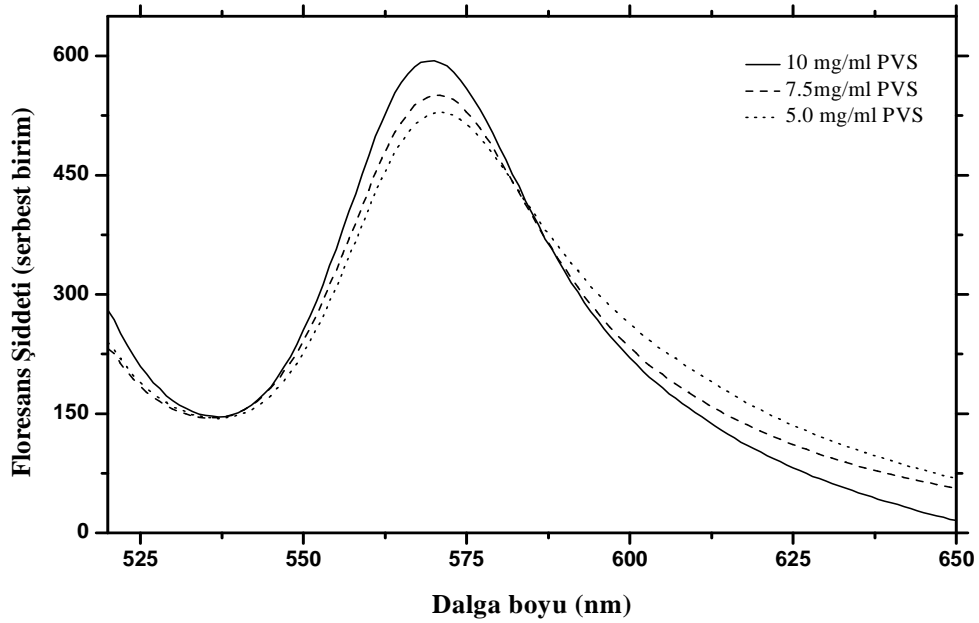
proseslerinde sıklıkla kullanılan bir polimerdir. PVS polimerinde PSS'de olduğu gibi fonksiyonel gruplar, negatif yüklü SO_3^- lerdir. Polimer zincirlerinin sahip olduğu bu yüklü gruplar pyronin moleküllerinin polimer zinciri üzerinde elektrostatik etkileşim sonucu adsorbe olmasına imkân tanımaktadır (Higgins *et al.* 1996). Bu tür bir adsorpsiyona neden olacak etkin PVS konsantrasyonunun belirlenmesi önem arz etmektedir. Pyronin bileşiklerinin moleküler davranışı üzerine PVS polimerinin etkisi, ilk olarak sabit pyronin konsantrasyonunda PVS'in konsantrasyonu değiştirilmesiyle incelenmiştir. Bu amaçla literatürde dye bileşiklerinin moleküler agregat filmlerinin hazırlanmasında kullanılan PVS konsantrasyonları ve deneysel çalışmalar neticesinde PVS konsantrasyonu 5,0, 7,5 ve 10,0 mg/ml seçilerek $2,5 \times 10^{-5}$ M pyronin bileşiklerinin filmleri hazırlandı. Filmlerde PVS'in pyronin moleküllerinin moleküler davranışı üzerine etkisi absorpsiyon ve floresans spektroskopisi tekniğiyle incelenmiştir. PyB'nin değişik PVS konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmleri Şekil 4.3.1'de verilmiştir.



Şekil 4.3.1. PyB ($2,5 \times 10^{-5}$ M)'nin değişik PVS konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmlerinin absorpsiyon spektrumları

PyB filmlerinin absorpsiyon spektrumları incelendiğinde, 5,0 mg/ml PVS konsantrasyonunda hazırlanan filmin iki absorpsiyon bandına sahip olduğu görülmektedir. Dikkat edilirse aynı PyB konsantrasyonunda PSS ve PVA filmlerinde

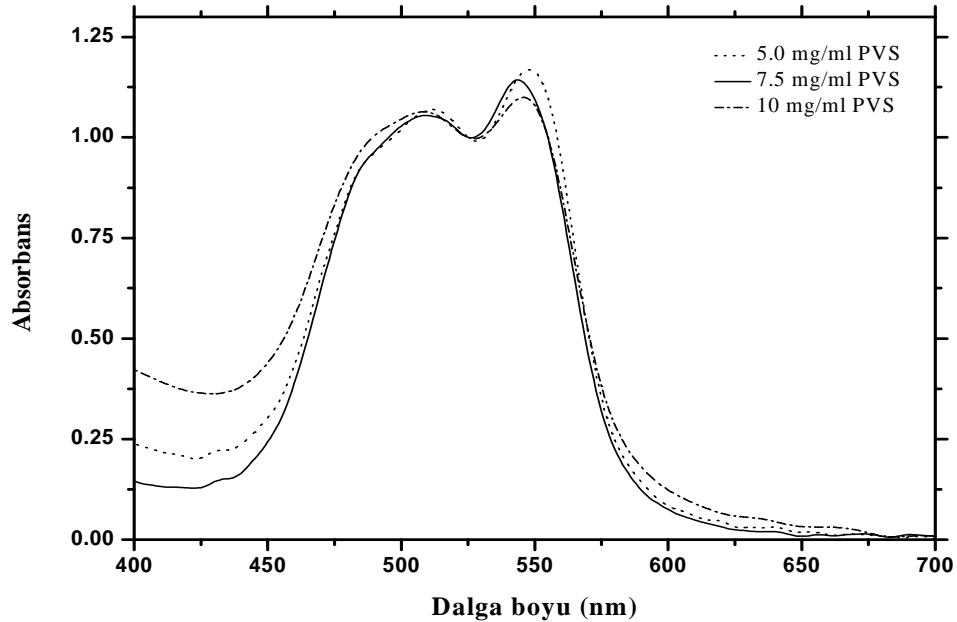
PyB'nin tek absorpsiyon bandına sahip olduğu dikkate alınmalıdır. Bu absorpsiyon bantlarının maksimumları 554 nm'de ve 520 nm'de yer almaktadır. Önceki bölümlerde yer verilen açıklamalar dikkate alınarak 554 nm'de oluşan absorpsiyon bandı PyB'nin monomer bandıdır. Monomer bandına göre yüksek enerjili bölgede yer alan (520 nm) absorpsiyon bandı, PyB'nin H-agregat bandı olduğu açıktır. PVS konsantrasyonu 7,5 mg/ml olduğunda da 400-700 nm dalga boyu aralığında yine iki absorpsiyon bandının olduğu görülmektedir. Bu bantların absorpsiyon maksimumları 551 nm (monomer) ve 522 nm'de (H-agregat) dir. PVS konsantrasyonu 10,0 mg/ml olduğunda da iki absorpsiyon bandı gözlenmektedir. Bu filmin absorpsiyon spektrumunda monomer bandının 552 nm'de, H-agregat bandının yaklaşık 523 nm'de oluştuğu belirlenmiştir. PyB'nin PVS ile olan etkileşiminde polimer konsantrasyonunun az olması PyB'nin agregasyonunu artırdığı belirlenmiştir. PVS miktarına bağlı olarak oluşan monomer-agregat dengesi, filmlerin floresans özelliğini nasıl etkileyeceği uyarma dalga boyu 500 nm'de alınan floresans spektrumları ile belirlendi (Şekil 4.3.2).



Şekil 4.3.2. PyB ($2,5 \times 10^{-5}$ M)'nin değişik PVS konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmlerinin floresans spektrumları ($\lambda_{ex}=500$ nm)

PyB'nin farklı PVS ortamlarında hazırlanan filmlerinin Şekil 4.3.2'de verilen floresans spektrumlarında tek bir emisyon bandı elde edilmiştir. 5,0 mg/ml PVS varlığında alınan

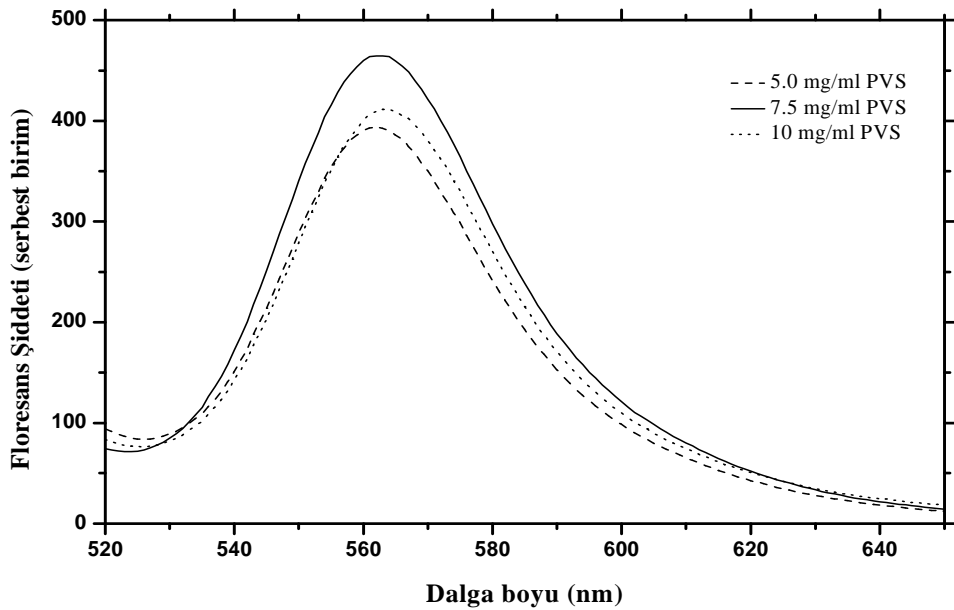
floresans spektrumunda PyB'nin emisyon maksimumu 571 nm'de yer almaktadır. PVS konsantrasyonu artırılarak 7,5 mg/ml olduğunda emisyon band maksimumu 570 nm'ye ve PVS konsantrasyonu 10,0 mg/ml olduğunda emisyon maksimumu 569 nm'de olduğu belirlenmiştir. PVS konsantrasyonunun 5,0 mg/ml olduğu durumda floresans şiddetinin en düşük olduğu görülmektedir. Bu durum PVS'ın bu konsantrasyonunda PyB'nin H-agregat yapısının daha fazla olmasıyla açıklanabilir. Ayrıca PVS konsantrasyonunun değişmesi, elde edilen floresans bant maksimumlarının değişmesine de neden olmuştur. Absorpsiyon spektrumları dikkate alınarak agregasyonun daha fazla olduğu filmlerin floresans bant maksimumları monomerik filme göre kırmızıya kaymıştır. Bu durum ilgili filmlerin absorpsiyon spektrumlarındaki monomer bant maksimumundaki kaymaya paralel olarak gerçekleşmiştir. PVS polimerinin PyB moleküllerinin ilgili sistemde moleküler dizilimini etkilediği açıkça görülmektedir. Bu durumun PyY için nasıl olacağı, PyY'nin farklı PVS konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmlerinin absorpsiyon spektrumları alınarak incelendi (Şekil 4.3.3).



Şekil 4.3.3. PyY ($2,5 \times 10^{-5}$ M)'nin değişik PVS konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmlerinin absorpsiyon spektrumu

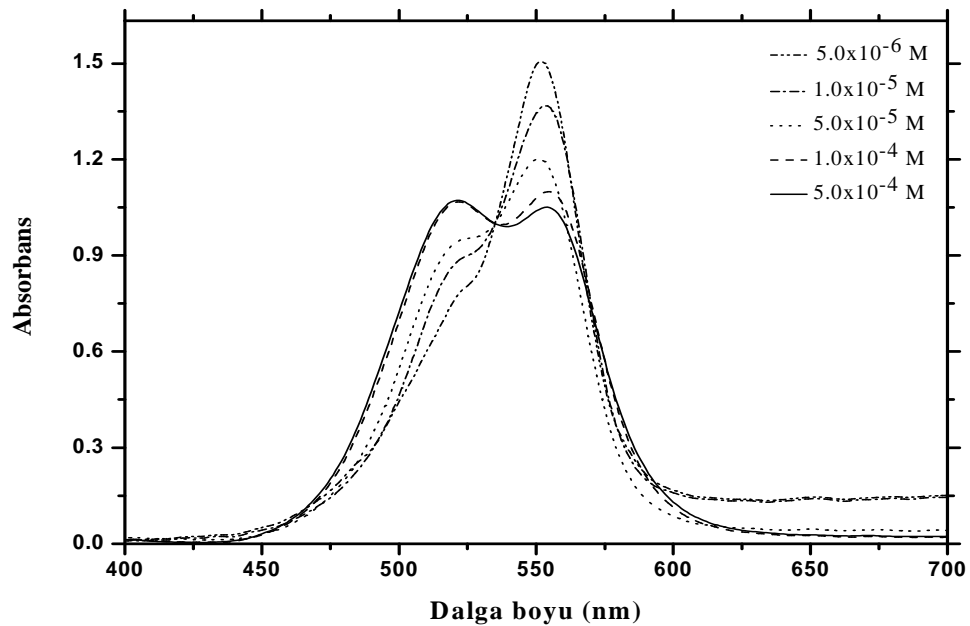
PyY için elde edilen absorpsiyon spektrumlarının bu bileşik için alınan diğer absorpsiyon spektrumlarından oldukça farklı olduğu ilk göze çarpan durumdur. Buradan

pyronin dye bileşiklerinin moleküler etkileşimleri üzerine PVS polimerinin oldukça etkin olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır (Vacha *et al.* 2002). PyY/PVS sistemi için farklı PVS konsantrasyonlarında elde edilen absorpsiyon spektrumlarının yapı yönüyle birbirinin aynı olduğu görülmektedir. Elde edilen bütün spektrumlarda, biri oldukça geniş diğeri dar olan (agregat ve monomer) iki absorpsiyon bandı elde edilmiştir. PyY/PVS ([PVS]=5,0 mg/ml) filminin absorpsiyon spektrumunda bu bantların maksimumları 548 nm'de ve 508 nm'de oluştuğu belirlenmiştir. 548 nm'de yer alan absorpsiyon bandı PyY'nin monomer bandıdır. Bu absorpsiyon bandına göre daha yüksek enerjili bölgede yer alan oldukça geniş absorpsiyon bandı PyY'nin H-agregat bandıdır. PVS konsantrasyonun 7,5 veya 10,0 mg/ml'ye değiştirilmesi H-agregat bandının maksimum absorbansa sahip olduğu dalga boyunu değiştirmezken monomer bandının absorpsiyon maksimumunun sırasıyla 544 nm'ye ve 545 nm'ye kaymasına neden olmuştur. PyY/PVA sisteminde yaklaşık 1,0 mM konsantrasyonda yaklaşık 480 nm'de kısmen oluşan bandın burada daha düşük konsantrasyonlarda ve daha belirgin bir şekilde oluştuğu anlaşılmıştır. Bu sonuçlardan PVS polimerinin pyronin bileşiklerinin moleküler agregasyonu prosesi üzerine oldukça etkili olduğu sonucu çıkarılabilir. Hazırlanan bu filmlerin floresans özellikleri 500 nm uyarma dalga boyunda PyY/PVS filmleri için kaydedilen floresans spektrumları ile incelendi (Şekil 4.3.4).



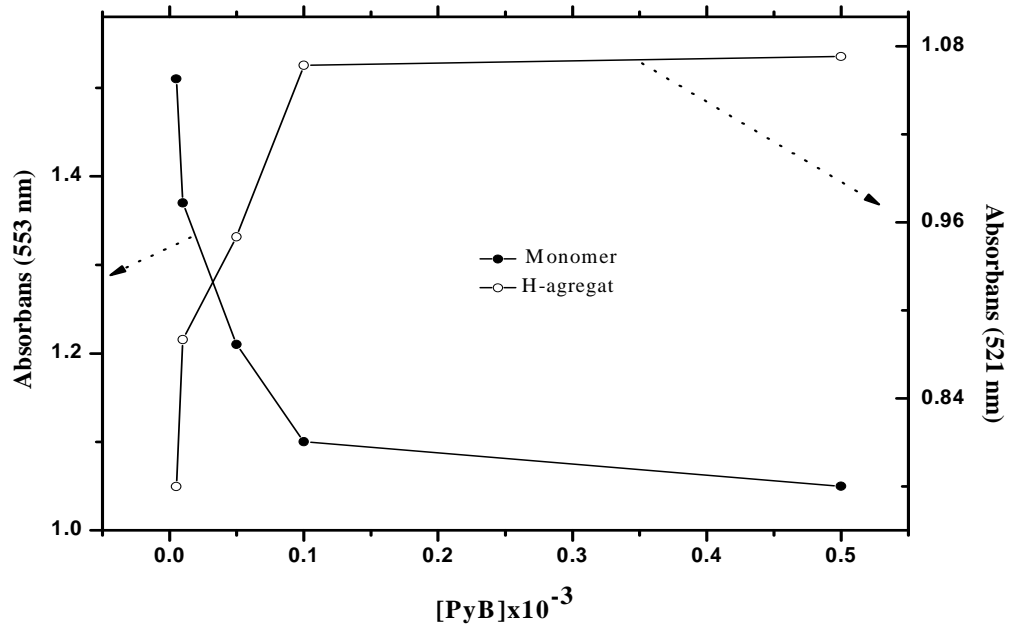
Şekil 4.3.4. PyY ($2,5 \times 10^{-5}$ M)'nin değişik PVS konsantrasyonlarında hazırlanan SC filmlerinin floresans spektrumları ($\lambda_{ex}=500$ nm)

Hazırlanan PyY/PVS SC filmlerinden oldukça etkili floresans bantları elde edilmiştir. Görünür bölgede elde edilen bu floresans spektrumlarının emisyon maksimumları 5,0 mg/ml PVS için 564 nm’de yer alırken diğer PVS konsantrasyonlarında ise 562 nm’de oluşmuştur. Bu filmlerde oldukça yoğun bir şekilde bulunan floresans özelliğe sahip olmayan H-agregat yapının olmasına rağmen filmlerde floresans özelliğinin olması ortamda var olan ve diğer filmlerdekine nazaran daha dar absorpsiyon bandına sahip PyY monomerlerinden kaynaklanmaktadır. Pyronin konsantrasyonunun filmin optik özelliğine etkisi, karışımda PVS konsantrasyonu sabit tutularak pyronin konsantrasyonunun belirli aralıkta değiştirilmesiyle hazırlanan pyronin/PVS filmlerinin incelenmesinden belirlenmiştir. Pyronin/PVS filmlerinin hazırlanacağı PVS konsantrasyonu, yapılan çalışmalar ve literatür bilgileri dikkate alınarak 7.5 mg/ml olarak seçilmiştir. Literatürde çoğu dye bileşiklerinin J-agregat filmleri PVS’nin bu konsantrasyonunda hazırlanmıştır (Vacha *et al.* 1995; 1998; 2000; 2001; 2002; Higgin *et al.* 1996; Tani *et al.* 2004; Reid *et al.* 1996). Daha sonra pyronin bileşiklerinin konsantrasyonları $5,0 \times 10^{-6}$ M’den $5,0 \times 10^{-4}$ M’a kadar değiştirilerek SC filmleri hazırlandı. PyB’nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan SC filmlerinin absorpsiyon spektrumları Şekil.4.3.5’de verilmiştir.



Şekil 4.3.5. Değişik konsantrasyonlarda PyB’nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan SC filmlerinin absorpsiyon spektrumları

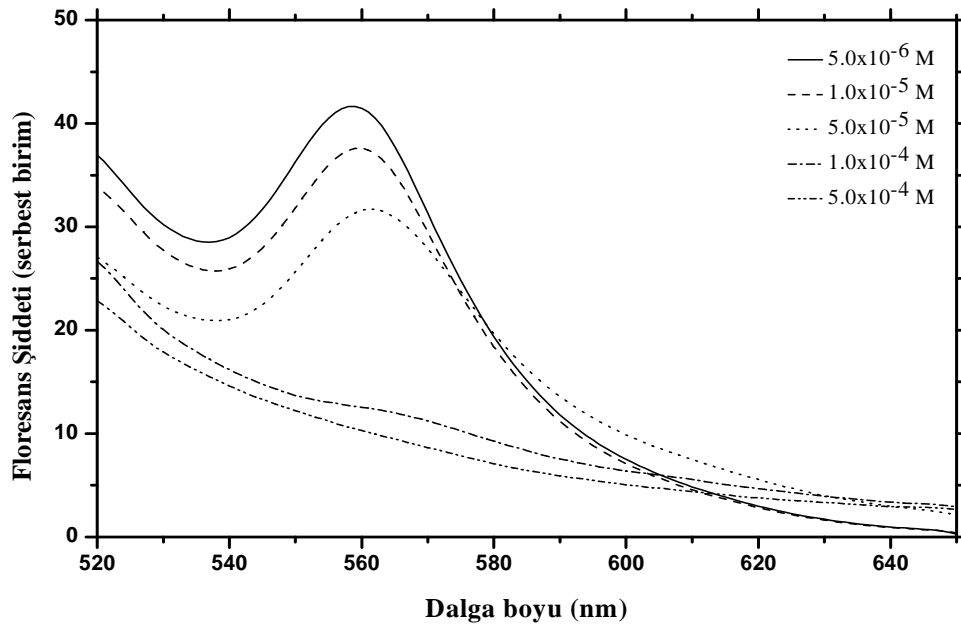
Şekil 4.3.5’de verilen absorpsiyon spektrumlarında dye konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak yeni absorpsiyon bant oluşumunun meydana geldiği görülmektedir. En seyreltik PyB ($5,0 \times 10^{-6}$ M) ile hazırlanan filmin absorpsiyon spektrumu incelendiğinde absorpsiyon maksimumu 553 nm’de olan tek absorpsiyon bandının olduğu görülmektedir. Bu bant PVS matrisinde PyB’nin monomer bandıdır. Filmlerde PyB konsantrasyonunun artışıyla monomer bandına göre daha kısa dalga boylu bölgede oluşan ve PyB’nin H-agregat bandı olduğu bilinen yeni bandın maksimumu 521 nm’de oluşmuştur. PyB konsantrasyonunun artırılmasıyla filmlerde monomer bandının absorpsiyon maksimumu başlangıca göre 2 nm kırmızıya kaymıştır. Bu durum filmlerde PyB agregatlarının oluşmasından kaynaklanmaktadır. Spektrumlarda tek isosbestik noktanın oluşması sistemde iki farklı yapının oluştuğunu göstermektedir. PyB konsantrasyonunun değişmesiyle meydana gelen monomer-agregat dengesi, PyB konsantrasyonuna karşılık monomer ve H-agregatın absorbansı grafik edilerek daha açık bir şekilde takip edilebilir (Şekil 4.3.6).



Şekil 4.3.6. PyB konsantrasyonuna bağlı monomer-agregat dengesi

Şekil 4.3.6’da verilen grafiğe göre PyB konsantrasyonunun artırılması monomer bandının absorbansını azaltırken buna paralel olarak H-agregat bandının absorbansını

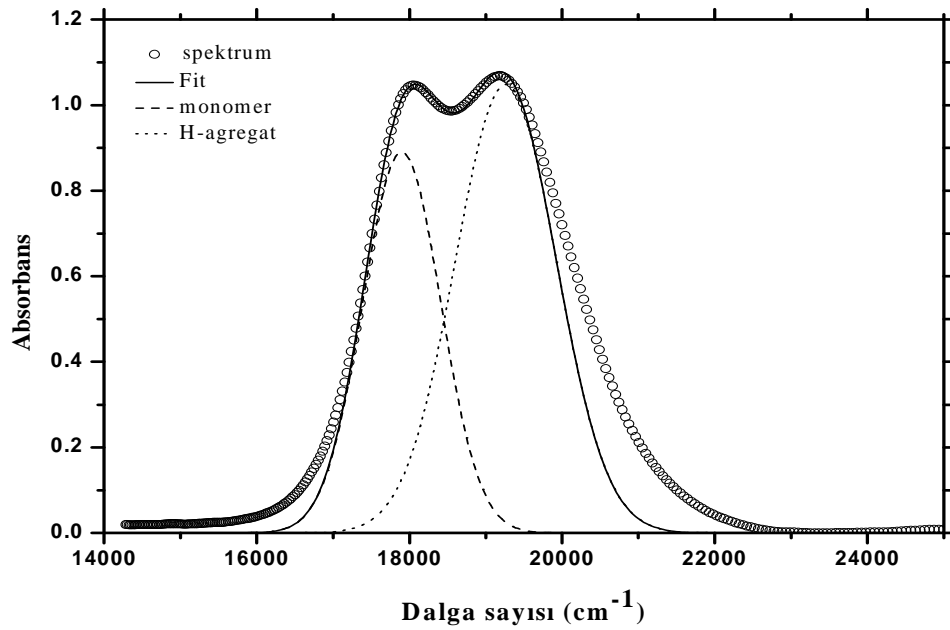
dolayısıyla agrege olmuş moleküllerin sayısını artırmıştır. Filmlerde oluşan monomer-agregat dengesinin değişimi PyB'nin $5,0 \times 10^{-6}$ M ile $1,0 \times 10^{-4}$ M konsantrasyonu arasında oldukça belirgindir. Daha yüksek PyB konsantrasyonlarda ise sistemin bir dengeye ulaştığı ve monomer-agregat dengesinin konsantrasyonla fazla değişmediği anlaşılmıştır. Filmlerde konsantrasyon değişikliği sonucu oluşan monomer-agregat dengesi filmlerin floresans özelliklerini etkileyecektir. Bu durum 500 nm uyarma dalga boyunda kaydedilen floresans spektrumları ile incelendi. PyB filmlerinin floresans spektrumları Şekil 4.3.7'de verilmiştir.



Şekil 4.3.7. Değişik konsantrasyonlarda PyB'nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan SC filmlerinin floresans spektrumları ($\lambda_{ex}=500$ nm)

Şekil 4.3.7'de verilen spektrumlardan PyB konsantrasyonunun artışı bir başka ifadeyle ortamda agregat yapıların çoğalması floresans şiddetinde önemli oranda azalmaya neden olmuştur. Seyreltik PyB ($[PyB]=5,0 \times 10^{-6}$ M) konsantrasyonunda hazırlanmış PyB/PVS filminin floresans emisyon bant maksimumu 558 nm'de yer alırken, PyB konsantrasyonunun artışıyla hem bu floresans bandının şiddeti azaldı hem de emisyon bant maksimumu yaklaşık 561 nm'ye kaymıştır. Floresans spektrumlarında meydana gelen bu spektral kayma, filmlerin absorpsiyon spektrumlarında gözlenen monomer bant maksimumlarının spektral kaymasından kaynaklandığı anlaşılmıştır. Bu durum,

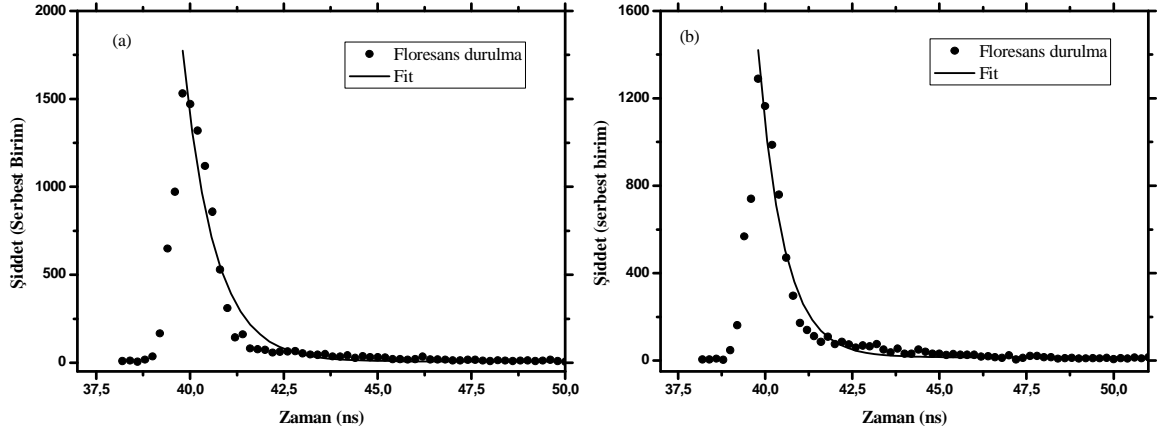
elde edilen emisyon spektrumlarının monomer bandından kaynaklandığını göstermektedir. Oluşan agregat kümelerinin floresans özelliğinin olmadığı filmlerin floresans şiddetinde meydana gelen azalmadan anlaşılmaktadır. PyB filmlerinde oluşan agregat yapıları için α açısı denklem 4.1 yardımıyla hesaplandı. Bu amaçla 0,5 mM'da PyB/PVS filmlerinden alınan absorpsiyon spektrumu bantlarına ayrılarak elde edilen saf agregat ve monomer bantlarından gerekli hesaplamalarla belirlenmiştir (Şekil 4.3.8).



Şekil 4.3.8. PyB'nin agregat spektrumunun bileşenlerine ayrılması

Şekil 4.3.8'de verilen absorpsiyon spektrumundan $\alpha=80^\circ$ olarak hesaplanmıştır. Bu açı değeri PyB için PSS ortamında 84° ve PVA'lı ortamda 74° olarak hesaplanmıştır. Yapılan spektral analiz sonucunda H-agregat bandının monomer bandından daha geniş olduğu belirlendi. Monomer ve H-agregat yapı için FWHM değerleri sırasıyla 1203 cm^{-1} ve 1560 cm^{-1} olarak belirlenmiştir. Hesaplanan bu açı değeri ve FWHM değerleri H-agregat yapı için elde edilmiş uygun sonuçlardır (Kushida *et al.* 2007). PyB/PVS filmlerinde agregat yapıların oluşması floresans türlerin floresans ömürlerinde değişikliğe neden olacaktır. Floresans ömürleri, $5,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ ve $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ PyB konsantrasyonlarında hazırlanan filmlerin 500 nm uyarma ve bu filmlerin emisyon

maksimumunda alınan zamana bağlı floresans durulma spektrumlarından belirlenmiştir (Şekil 4.3.9).

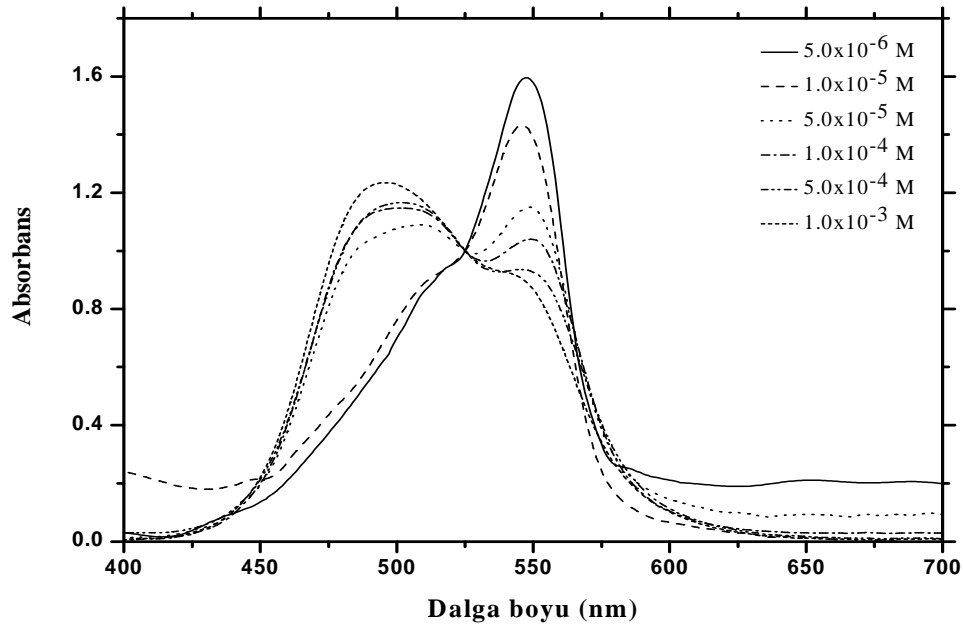


Şekil 4.3.9. PyB/PVS monomer (a) ve H-agregat (b) yapının olduğu filmlerin floresans durulma spektrumları

Şekil 4.3.9’da verilen floresans durulma spektrumları öncelikle tek eksponansiyel fit verilerek analiz edilmiştir. Elde edilen istatistiksel bulgulardan verilen fit’in spektruma uygun olmadığı belirlendi. Daha sonra bu spektrum iki eksponansiyel fit ile analiz edildi. Elde edilen istatistiksel verilerden, floresans durulma spektrumlarına uygun fitlerin verildiği belirlendi. PyB/PVS sisteminin monomerik filmi için floresans ömürleri, hızlı bileşen için $\tau_1=0,58\pm0,02$ ns ($\chi^2=1,25$) ve yavaş bileşen için $\tau_2=2,91\pm0,04$ ns ($\chi^2=1,25$) olarak hesaplandı. Burada daha uzun floresans ömür 2,91 ns, PyB’nin monomerlerinden kaynaklanmaktadır. Daha kısa floresans ömür ise PyB moleküllerinin PVS ortamında farklı düzenlenmesinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. H-agregat yapının bulunduğu filmin floresans durulma spektrumunun analizinden floresans ömür değerleri hızlı bileşen için $\tau_1=0,48\pm0,03$ ns ve yavaş bileşen için $\tau_2=2,40\pm0,06$ ns ($\chi^2=0,97$) olarak hesaplandı. Bu filmde elde edilen sonuçlardan PyB monomerlerinin floresans ömrü 2,40 ns olarak hesaplandı. Bu sonuçlar dikkate alındığında PyB’nin PVS polimeri ortamında H-agregat yapının oluşması PyB monomerinin floresans ömründe bir azalmaya neden olmuştur. Ayrıca PyB için PyB/PSS ve PyB/PVA sistemlerinde hesaplanan monomer floresans ömürlerine göre oldukça düşüktür. Bu durum PVS ile

birlikte hazırlanan monomer filmlerinde bile H-agregat yapının kısmen oluştuğunun bir göstergesidir.

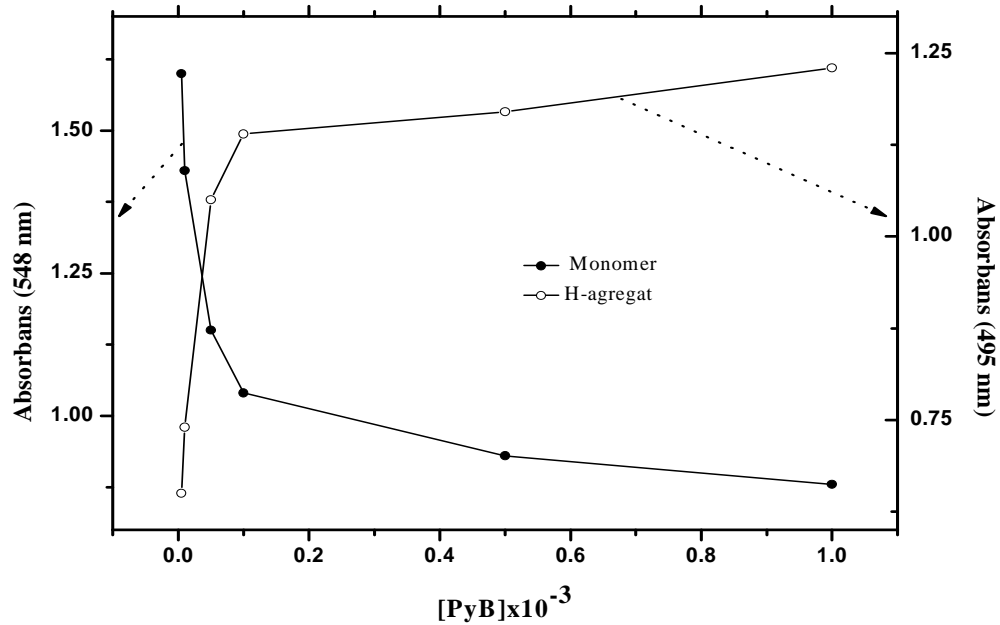
PyY konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak PVS ile hazırlanan SC filmlerinde PyY'nin moleküler davranışı spektroskopik teknikler kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu amaçla PyY'nin $5,0 \times 10^{-6}$ M- $1,0 \times 10^{-3}$ M aralığında konsantrasyonu değiştirilerek SC filmleri hazırlanmıştır. Bu filmlerin absorpsiyon spektrumları Şekil 4.3.10'da verilmiştir.



Şekil 4.3.10. Değişik PyY konsantrasyonlarında 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan SC filmlerin absorpsiyon spektrumları

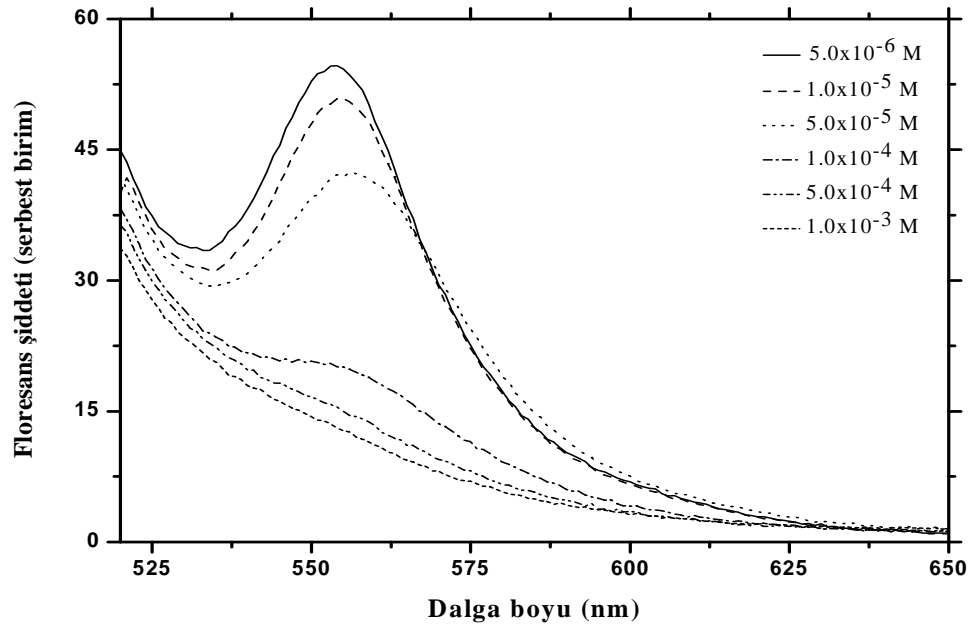
Yaklaşık 70°C 'de hazırlanan bu filmlerin absorpsiyon spektrumlarından PyY konsantrasyonu $5,0 \times 10^{-6}$ M olduğu filmin absorpsiyon spektrumu dikkate alındığında, absorpsiyon maksimumu 548 nm'de olan tek absorpsiyon bandının olduğu görülmektedir. Bu absorpsiyon bandı PyY'nin monomer bandıdır. PyY konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-5}$ M olduğunda monomer bandının azaldığı ve buna bağlı olarak absorpsiyon spektrumunda yaklaşık 508 nm'de PyY'nin H-agregat bandının oluşmaya başladığı belirlendi. Konsantrasyonu $5,0 \times 10^{-5}$ M olduğunda ise 548 nm'deki monomer bandının

absorbansı azalırken, 508 nm’de oluşan bandın daha belirgin hale geldiği belirlenmiştir. Bu esnada 495 nm’de başka bir absorpsiyon bandının oluşmaya başladığı tespit edilmiştir. Konsantrasyon $1,0 \times 10^{-4}$ M olduğunda 495 nm’de oluşan absorpsiyon bantının absorbansı iyice artmıştır. PyY $5,0 \times 10^{-4}$ M olduğunda ise 495 nm ve 508 nm’de yer alan absorpsiyon bantlarını içine alan ve maksimumu yaklaşık 500 nm’de oluşan geniş absorpsiyon bandı belirlenmiştir. Konsantrasyon 1,0 mM olduğunda ise monomer bandının absorbansının iyice azaldığı ve yaklaşık 495 nm’de yer alan bandın absorbansının arttığı belirlenmiştir. PyY/PVA filmlerinde de gözlenen ve H2-agregat bandı olarak isimlendirilen bu bandın PyY/PVS sisteminde de oldukça baskın bir şekilde oluştuğu görülmektedir. PVS ortamında PyY bileşiğinin agregat bandında konsantrasyon artışıyla 495 nm’de ve 508 nm’deki absorpsiyon bantlarının aynı zamanda oluştuğu ve bunlar arasında da bir dengenin olduğu anlaşılmıştır. Fakat PyY’nin 548 nm’de yer alan monomer ve yaklaşık 495 nm’de yer alan agregat bandının dengesi bu bantların belirli dalga boylarındaki absorbanslarının PyY konsantrasyonuna karşı grafik edilmesiyle incelenmiştir (Şekil 4.3.11).



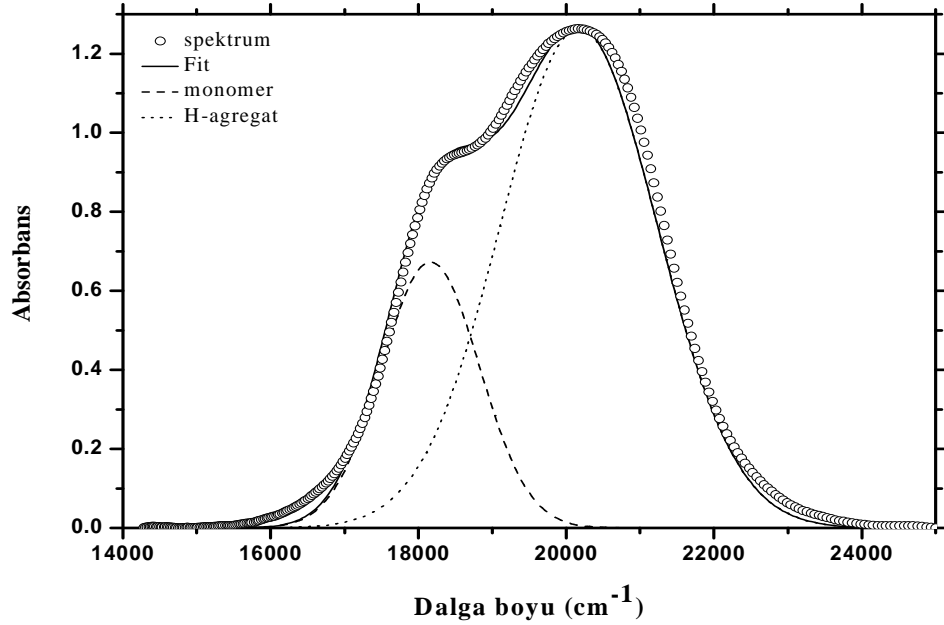
Şekil 4.3.11. PyY konsantrasyonuna bağlı monomer-agregat dengesi

Şekil 4.3.11’de verilen grafik, monomer ve agregat bantlarının absorpsiyon değerlerinin $1,0 \times 10^{-4}$ M PyY konsantrasyonuna kadar şiddetli bir değişim gösterdiği belirlenmiştir. Konsantrasyon artışıyla monomerin absorpsiyonu azalırken bunun aksine agregatın absorpsiyonu artmaktadır. Bu konsantrasyondan sonra monomer ve agregat bantlarında meydana gelen değişiklik çok azdır. Hazırlanan bu filmlerin floresans özellikleri 500 nm uyarma dalga boyunda alınan floresans spektrumlarıyla incelendi (Şekil 4.3.12).



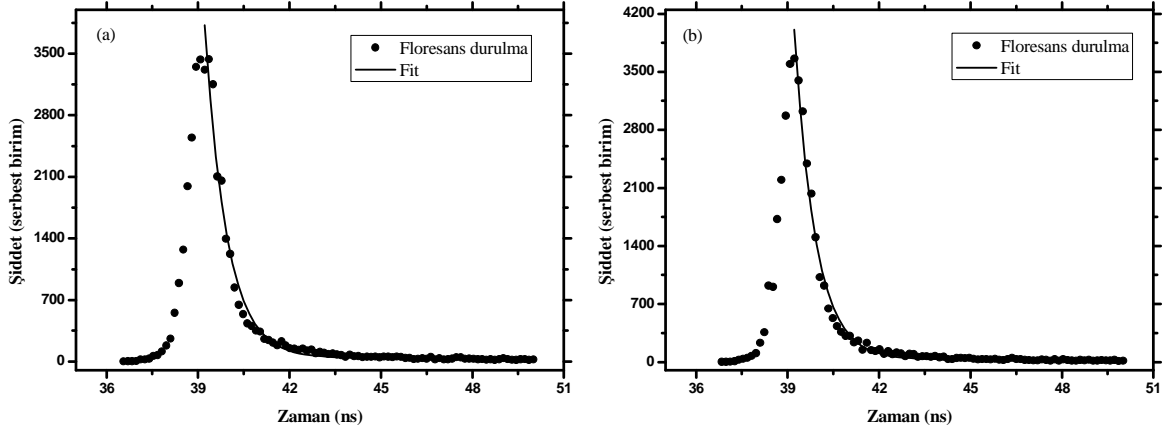
Şekil 4.3.12. PyY'nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan SC filmlerinin floresans spektrumları ($\lambda_{ex}=500$ nm)

$5,0 \times 10^{-6}$ M PyY içeren filmde elde edilen floresans spektrumunda PyY monomerik emisyonun bant maksimumu 553 nm’de oluşmuştur. Floresans spektrumlarında emisyon şiddetinin artan PyY konsantrasyonu ile azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca PyY konsantrasyonunun artmasıyla elde edilen floresans bandının 557 nm’ye kaydığı anlaşılmıştır. PyY/PVS sisteminde oluşan PyY’nin H-agregat yapısı için α açısı hesaplandı. Bu açının hesaplanması için 1,0 mM PyY/PVS filminin absorpsiyon spektrumu bantlarına ayrılarak kullanılmıştır (Şekil 4.3.13).



Şekil 4.3.13. PyY'nin agregat spektrumunun bileşenlerine ayrılması

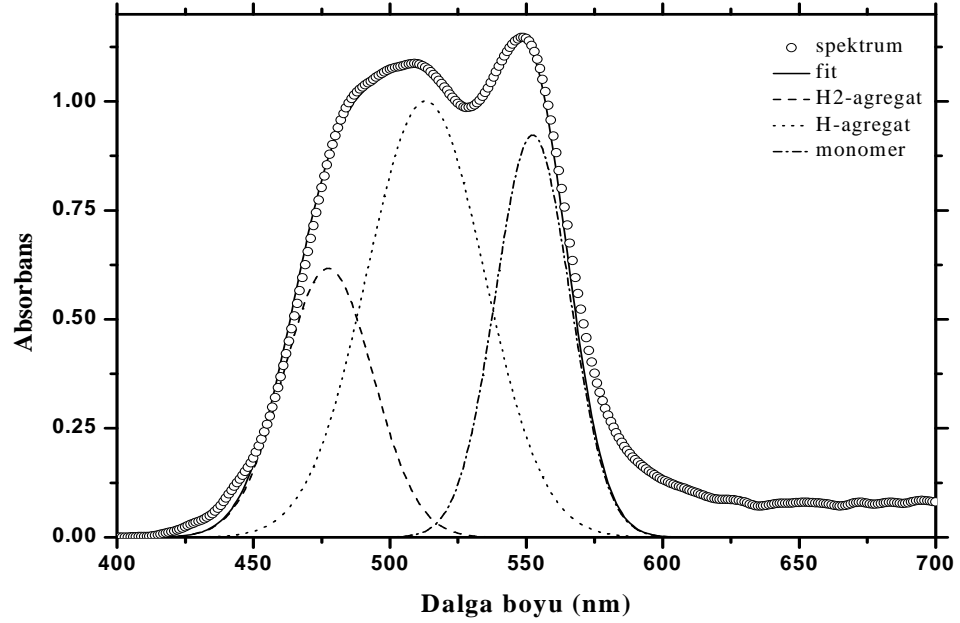
Şekil 4.3.13'de verilen spektrumdan yapılan hesaplamalar sonucu α açısı 63° olarak belirlenmiştir. Bu açı hesaplama işlemi diğer PyY konsantrasyonlarında alınan ve çift agregat bandının olduğu absorpsiyon spektrumları için denendi fakat elde edilen sonuçların eksiton teorisiyle belirlenen değerlerde olmadığı belirlenmiştir. Şekil 4.3.13'de verilen spektrumlardan saf monomer ve saf H-agregat bandının FWHM değerleri sırasıyla 1565 cm^{-1} ve 2502 cm^{-1} olarak hesaplandı. PyY için elde edilen spektral sonuçlar PyY H-agregat yapı için bütün sistemlerde benzer davranış içerisinde olduğu söylenebilir. H-tipi agregat yapının oluşması hazırlanan filmlerin floresans özelliklerinin sönmeye neden olmasının yanı sıra floresans ömürlerinde bir azalmaya neden olmaktadır. Bu durum 500 nm uyarma dalga boyunda ve filmlerin emisyon bant maksimumlarında alınan zamana bağlı floresans durulma spektrumlarının fit edilmesiyle hesaplanmıştır. Şekil 4.3.14'de PyY'nin PVS ortamında monomerik ve H-agregat yapıları içeren filmlerinin floresans durulma spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.3.14. PyY/PVS monomer ve H-agregat yapının olduğu filmlerin zamana bağlı floresans durulma spektrumları

Şekil 4.3.14’de verilen floresans durulma spektrumları iki eksponansiyeye göre fit edilmiştir. Elde edilen istatistik verileri spektrumlara uygun fit’in verildiğini göstermiştir. PyY/PVS sisteminin monomerik filmi için floresans ömürler hızlı bileşen için $\tau_1=0,64\pm 0,11$ ns ($\chi^2=1,26$) ve yavaş bileşen için $\tau_2=2,75\pm 0,06$ ns ($\chi^2=1,26$) olarak hesaplandı. Burada uzun floresans ömrü (2,75 ns) PyY/PVS filmindeki PyY monomerlerine aittir. Daha kısa yaşam süresine sahip değer ise PyY moleküllerinin PVS ortamında farklı düzenlenmesinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir. H-agregat yapının var olduğu filmin floresans durulma spektrumunun analizinden floresans ömrü hızlı bileşen için $\tau_1=0,50\pm 0,03$ ns ($\chi^2=0,97$) ve yavaş bileşen için $\tau_2=2,25\pm 0,08$ ns ($\chi^2=0,97$) olarak hesaplandı. Bu filmde elde edilen sonuçlardan PyY monomerlerinin floresans ömrü 2,25 ns olarak hesaplandı. Bu sonuçlar dikkate alındığında PyY’nin PVS polimeri ortamında H-agregat yapısının oluşması, PyY monomerinin floresans ömürlerinde bir azalmaya neden olmuştur. Ayrıca PyY için PyY/PSS ve PyY/PVA sistemlerinde hesaplanan monomer floresans ömür değerlerine göre çok daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum PyY’nin en düşük konsantrasyonunda hazırlanan filmlerinde bile H-agregat yapının belli bir oranda oluşmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. PyY’nin konsantrasyonuna bağlı olarak hazırlanan filmlerde agregat-monomer arasında bir dengenin varlığından bahsedilebilir. Konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak sistemde, farklı agregat türlerinin oluştuğu alınan absorpsiyon spektrumlarından belirlenmiştir. PyY’nin H-agregat yapısının farklı moleküler

düzenlenmesi sonucu oluşan bu agregat yapılar, agregat spektrumunun Origin 7.5 grafik programı yardımıyla Gaussian fit verilerek bileşenlerine ayrılmasıyla karakterize edilmiştir (Şekil 4.3.15).

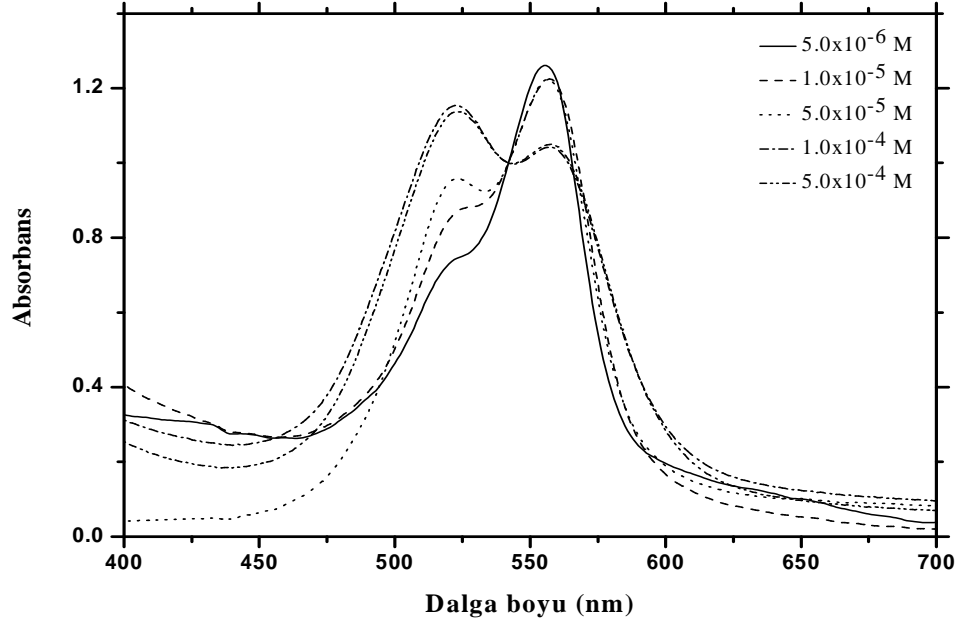


Şekil 4.3.15. PyY'nin agregat spektrumunun monomer, H1-agregat ve H2-agregat spektrumlarına ayrılması

Ana spektruma uygun fit verilerek yapılan ayırma işleminde H2-agregat bandının absorpsiyon maksimumu 478 nm'de, H1-agregat bandının 513 nm'de ve monomer bandının 553 nm'de yer aldığı belirlenmiştir. Bu bantların dalga boyu maksimumlarının farklı olmasının yanı sıra FWHM değerleri de bir birinden farklılık göstermektedir. Sırasıyla H2-agregat, H1-agregat ve monomerin FWHM değerleri 39 nm, 52 nm ve 33 nm olarak belirlenmiştir. Burada H2-agregat bandının H1-agregat bandından daha dar olduğu görülmektedir. PVS matriksinde olsun diğer polimer matrikslerinde olsun PyY için oluşacak H2-agregat bandının H1-agregat bandı ile dengede olduğu belirlenmiştir.

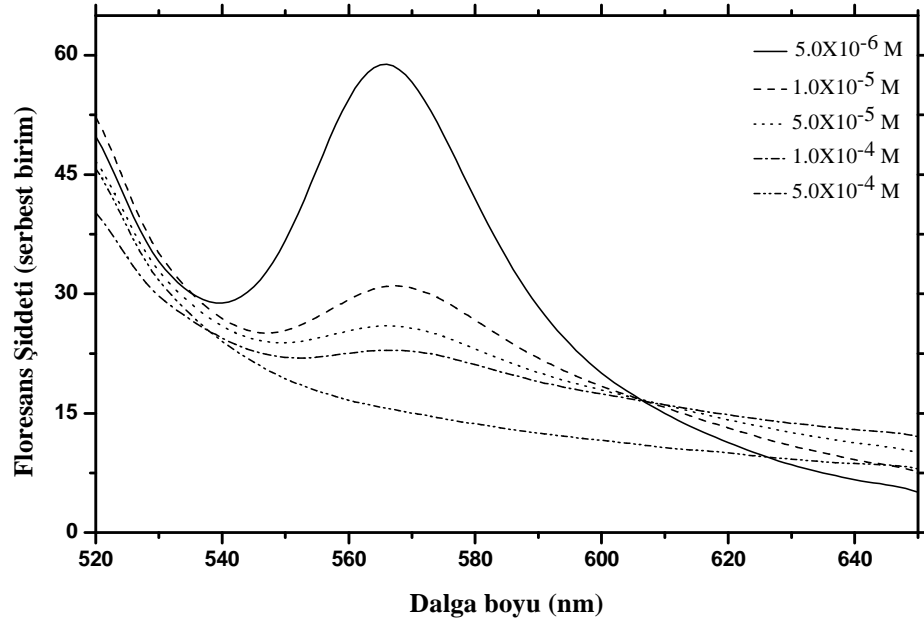
Pyronin bileşiklerinin PSS ve PVA polimerleriyle birlikte hazırlanan dye/polimer filmleri için film kalınlığının hazırlanan filmlerin spektral özelliklerinin değişmesine neden olduğu belirlendiğinden, pyronin/PVS sisteminin SC filmlerinin yanı sıra DC ve CC yöntemlerine göre daha kalın filmleri hazırlanmıştır. SC filmleri hazırlarken

kullanılan pyronin/polimer oranları DC ve CC filmleri hazırlanırken aynı şekliyle kullanılmıştır. Hazırlanan PyB/PVS DC filmlerinin absorpsiyon spektrumları Şekil 4.3.16’da verilmiştir.



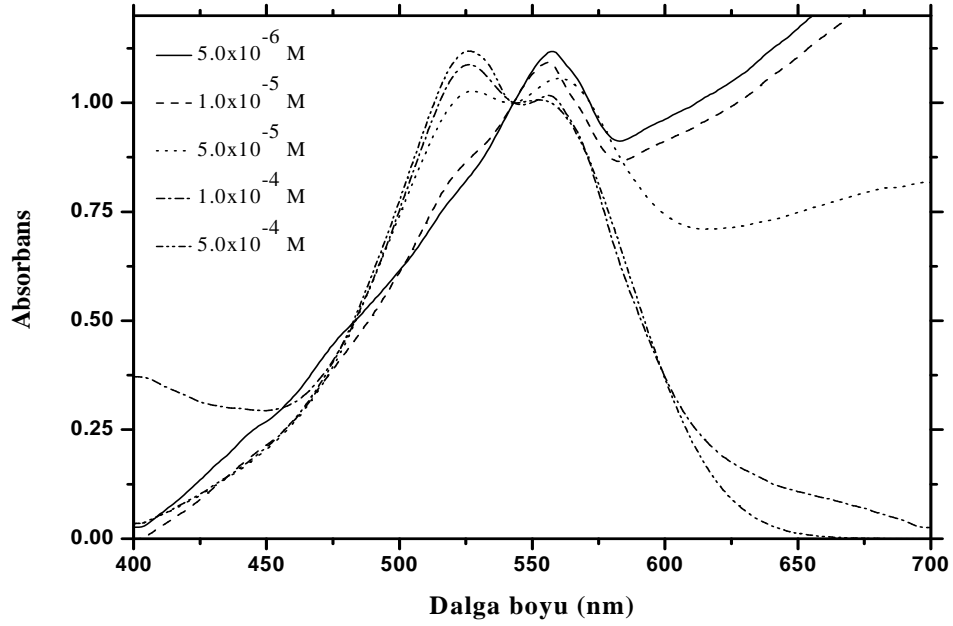
Şekil 4.3.16. PyB’nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan DC filmlerinin absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.3.16’da verilen DC filmlerin absorpsiyon spektrumlarında PyB’nin monomer bandı 557 nm’de oluşmuştur. Bu filmlerde PyB konsantrasyonu $5,0 \times 10^{-6}$ M’den $5,0 \times 10^{-4}$ M’a kadar artırılmasıyla görünür bölgede yer alan absorpsiyon spektrumunda spektral değişiklikleri beraberinde getirmiştir. Belirtilen konsantrasyon aralığında filmlerde PyB konsantrasyonu artırılması, 557 nm’de yer alan absorpsiyon bandının şiddetinin azalmasına buna karşın 523 nm’de PyB’nin H-agregat bandının şiddetinin artarak oluşmasına neden olmuştur. SC filmlerinde PyB monomer bandı 553 nm’de oluşurken, H-agregat bandının 521 nm’de olduğu belirlenmiştir. Bu spektral kaymanın film kalınlığıyla ilgili olduğu açıktır. Vacha ve grubu, film kalınlığıyla filmlerin optik özelliklerinin değiştiğini belirtmiştir (Vacha *et al.* 2000). Bu filmlerin floresans davranışı 500 nm uyarma dalga boyunda alınan floresans spektrumlarıyla karakterize edilmiştir (Şekil 4.3.17).



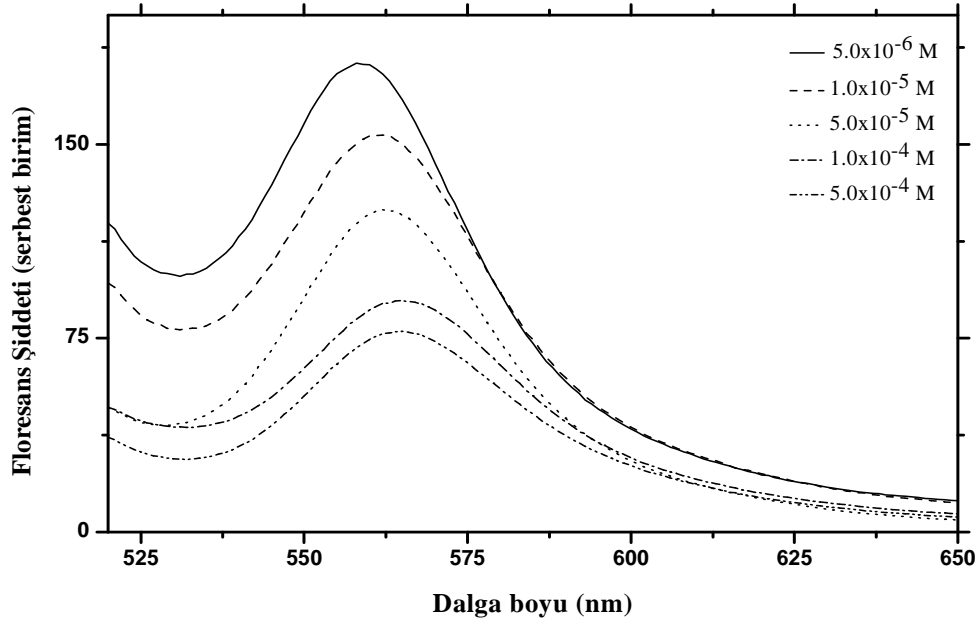
Şekil 4.3.17. PyB'nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan DC filmlerinin floresans spektrumları ($\lambda_{\text{ex}}=500$ nm)

Alınan floresans spektrumlarında monomer bandının emisyon maksimumu 565 nm'de oluştuğu ve PyB konsantrasyonunun artışıyla bu bandın floresans şiddetinin azaldığı belirlenmiştir. Ayrıca konsantrasyon artışı emisyon maksimumunun 567 nm'ye kaymasına neden olmuştur. SC filimlerinde monomer bandının 558 nm'de oluştuğu ve 561 nm'ye kaydığı daha önce belirtilmişti. Aynı şartlarda PyB'nin CC filmleri hazırlanmıştır. Bu filmlerin absorpsiyon spektrumları Şekil 4.3.18'de verilmiştir.



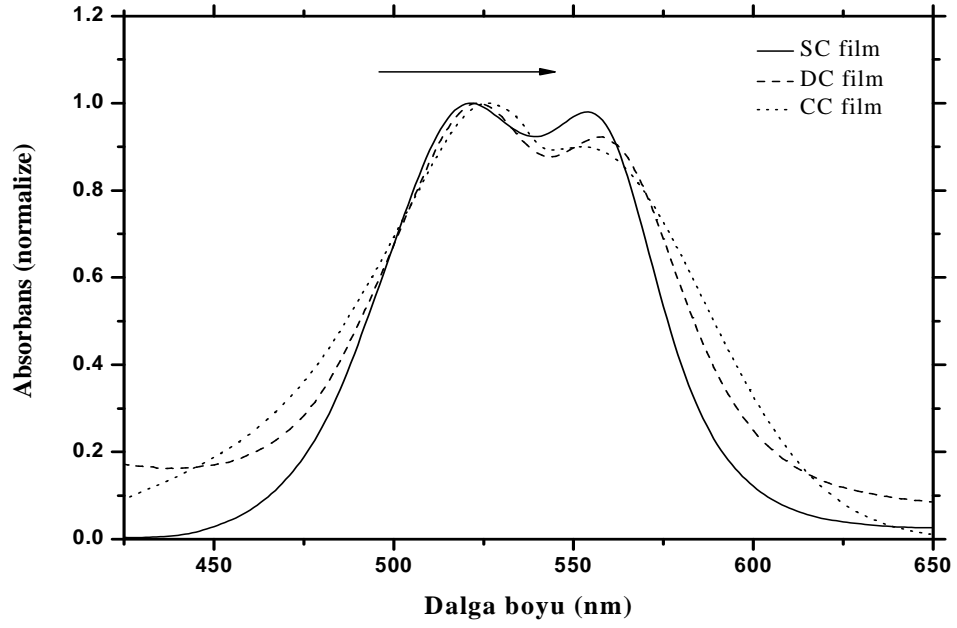
Şekil 4.3.18. PyB'nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan CC filmlerinin absorpsiyon spektrumları

Absorpsiyon spektrumlarında monomer bandının absorpsiyon maksimumu 558 nm'de olduğu belirlenmiştir. Aynı şartlar altında PyB'nin monomer bandı SC filmlerinde 553 nm'de ve DC filmlerinde ise 557 nm'de olduğu daha önce belirtilmişti. CC filmlerinin absorpsiyon spektrumlarında konsantrasyon artışıyla 558 nm'de absorpsiyon maksimumuna sahip bandının şiddeti azalırken 525 nm'de H-agregat bandının olduğu belirlenmiştir. Ayrıca hazırlanan PyB/PVS CC filmlerinden alınan absorpsiyon spektrumlarından, düşük PyB konsantrasyonundaki filmlerde saçılmanın çok olduğu belirlenmiştir. Bu bant SC filmlerde 521 nm'de ve DC filmlerinde 523 nm'de oluşmaktadır. CC filmlerin floresans özellikleri, alınan floresans spektrumlarından belirlendi (Şekil 4.3.19).



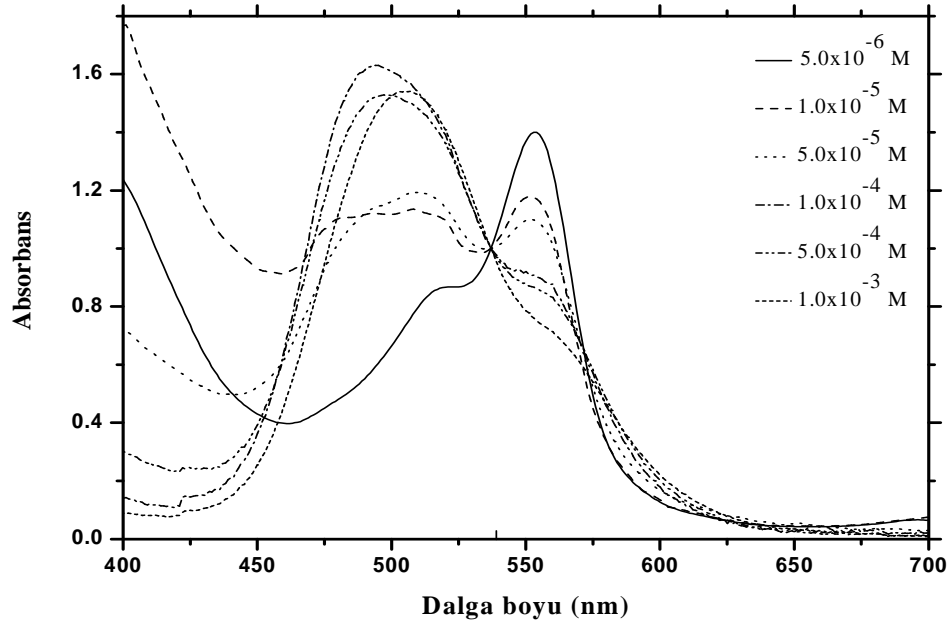
Şekil 4.3.19. PyB'nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan CC filmlerinin floresans spektrumları ($\lambda_{\text{ex}}=500$ nm)

500 nm uyarma dalga boyu kullanılarak kaydedilen floresans spektrumlarının, aynı karışım için diğer film teknikleriyle hazırlanan filmlere göre daha şiddetli olduğu görülmektedir. Bu durum CC filmlerinin en dış kısmında bulunan türlerin monomerik karakterde olmasından kaynaklandığı tahmin edilmektedir. Hazırlanan bu filmlerde monomer bandının emisyon maksimumu 560 nm'de oluşmuştur. PyB konsantrasyonunun artırılması bu bandın şiddetinde hem azalmaya hemde uzun dalga boylu bölgeye kaymasına neden olmuştur. PyB konsantrasyonunun $5,0 \times 10^{-5}$ M olduğunda hazırlanan CC filmlerde PyB'nin monomerik türlerinin emisyon maksimumu yaklaşık 565 nm'de oluşmuştur. PyB/PVS filmlerinde film kalınlığının etkisi 0,5 mM PyB ve 7,5 mg/ml PVS ile hazırlanan filmlerin normalize absorpsiyon spektrumlarının incelenmesiyle daha iyi anlaşılabilir (Şekil 4.3.20).



Şekil 4.3.20. PyB'nin (0,5 mM) PVS ile hazırlanan SC, DC ve CC filmlerinin normalize absorpsiyon spektrumları

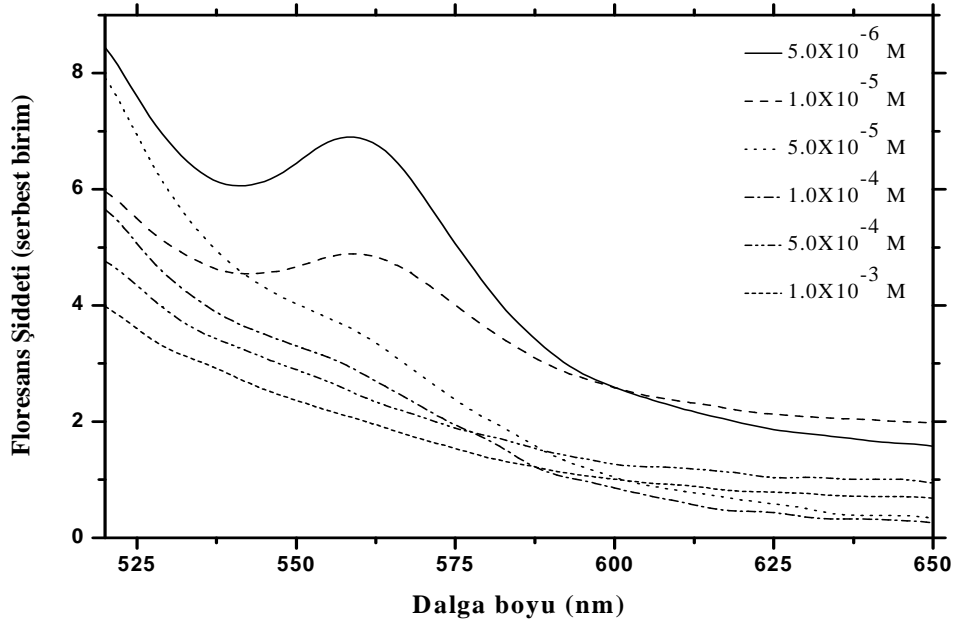
Şekil 4.3.20'de verilen normalize spektrumlardan film kalınlığının artması, hazırlanan filmlerde moleküler agregasyonu artırmıştır. Aynı zamanda absorpsiyon spektrumlarında gözlenen monomer ve H-agregat bantlarının maksimumları film kalınlığının değişmesiyle değişmiştir. PyB bileşiği için incelenen bu durumlar, PyY için de aynı yöntemle incelendi. Belirli konsantrasyon aralığında hazırlanan PyY/PVS DC filmlerin absorpsiyon spektrumları Şekil 4.3.21'de verilmiştir.



Şekil 4.3.21. PyY'nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan DC filmlerinin absorpsiyon spektrumları

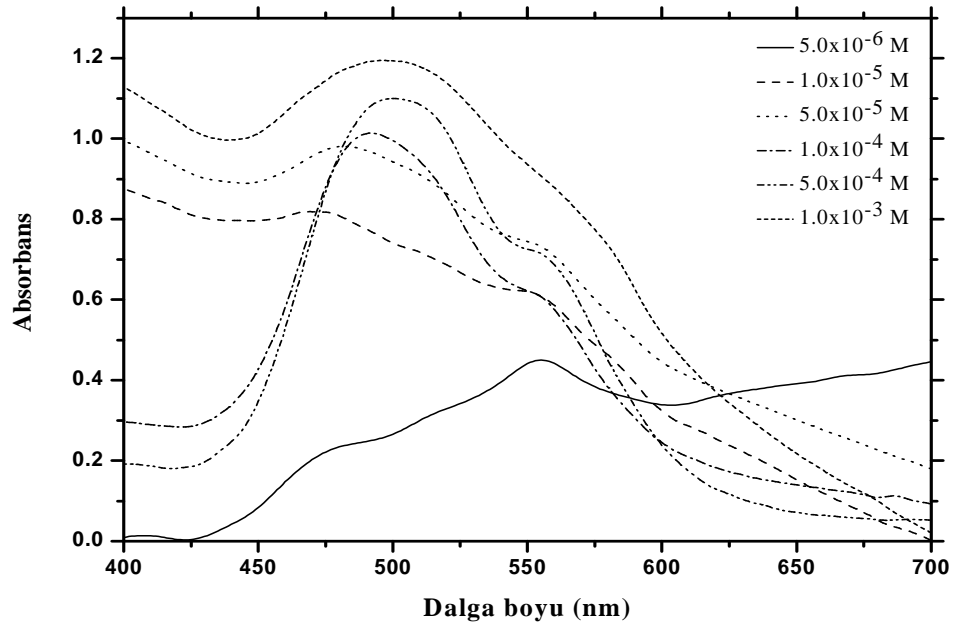
Hazırlanan DC filmlerinin absorpsiyon spektrumlarının diğer sistemlere kıyasla oldukça farklı olduğu görülmektedir. İlk olarak $5,0 \times 10^{-6}$ M PyY'nin DC filmlerinin absorpsiyon spektrumu dikkate alındığında, monomer bandının 553 nm'de ve H-agregat bandının yaklaşık 517 nm'de olduğu belirlenmiştir. Konsantrasyon $1,0 \times 10^{-5}$ M'a çıkarıldığında monomer bandında bir azalmanın olduğu ve 475-520 nm arasında geniş bir agregat bandının olduğu belirlenmiştir. Bu geniş agregat bandının daha önceki bölümlerde bahsedilen H1 ve H2-agregat bantlarını ihtiva ettiği anlaşılmıştır. PyY konsantrasyonu $5,0 \times 10^{-5}$ M olduğunda bir önceki konsantrasyonda elde edilen geniş bandın daha kırmızı bölgede yer alan agregat bandına (H1) göre şiddeti artmıştır. Bu bandın absorpsiyon maksimumu 508 nm'de oluşmaktadır. PyY konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-4}$ M olduğunda ise agregat bandında daha mavi bölgede yer alan agregat bandının (H2-agregat) şiddetinin arttığı belirlenmiştir. Bu H2-agregat bandının maksimumu yaklaşık 495 nm'de yer almaktadır. Konsantrasyon 1,0 mM'a kadar artırıldığında ise her iki agregat bandının maksimumundan ziyade absorpsiyon maksimumu 506 nm'de olan ve diğer agregat bantlarına kıyasla daha geniş bir agregat bandı elde edilmiştir. Şüphesiz bu agregat bandı H2 ve H1 olarak belirtilen agregat bantlarından olduğu belirlenmiştir. PyY'nin konsantrasyonu artırıldığında monomer bandının absorpsiyonunun iyice azaldığı dikkat

çekmektedir. Kısaca PVS ile birlikte hazırlanan PyY DC filmlerinin agregat bandında konsantrasyona bağlı olarak meydana gelen bu değişiklik dye bileşiklerinin moleküler dizilişinin çok fazla değişmesinden kaynaklanmaktadır. Bu filmlerin floresans özellikleri alınan floresans spektrumlarıyla incelendi (Şekil 4.3.22).



Şekil 4.3.22. PyY'nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan DC filmlerinin floresans spektrumları ($\lambda_{ex}=500$ nm)

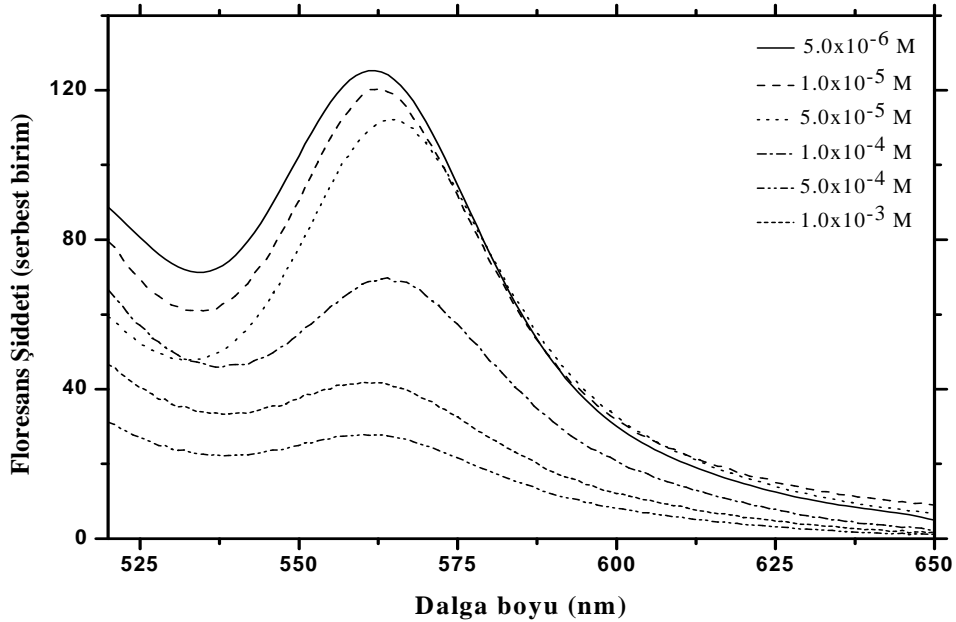
Şekil 4.3.22'de verilen floresans spektrumlarında, floresans bandının zayıf olduğu dikkat çekmektedir. PyY konsantrasyonunun $5,0 \times 10^{-6}$ M olduğu durumda alınan floresans spektrumlarında emisyon bant maksimumu 558 nm'de yer almıştır. PyY konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-5}$ M olduğunda bu emisyon bant şiddeti azalırken maksimumu 561 nm'ye kaymıştır. Diğer konsantrasyonlarda hazırlanan filmlerden belirgin bir emisyon bandı elde edilememiştir. PyY'nin DC filmlerinin hazırlandığı şartlarda CC filmleri de hazırlandı. PyY/PVS'nin CC filmlerine ait absorpsiyon spektrumları Şekil 4.3.23'de verilmiştir.



Şekil 4.3.23. PyY'nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan CC filmlerinin absorbans spektrumları

Şekil 4.3.23'de verilen spektrumlar dikkate alındığında bu bölüme kadar PyY için elde edilen absorpsiyon spektrumlarından farklı absorpsiyon spektrumları elde edilmiştir. Ayrıca her konsantrasyonda alınan absorpsiyon spektrumları birbirinden farklı davranış sergilemektedir. Bu durum hazırlanmış PyY/PVS CC filmlerinin homojenliğinin fazla olmamasından kaynaklanmaktadır. PyY konsantrasyonunun $5,0 \times 10^{-6}$ M olduğu filmin absorpsiyon spektrumu incelendiğinde, PyY'nin monomerik türlerine ait olan absorpsiyon bandı 554 nm'de olduğu belirlenmiştir. Bu monomer bandının yanı sıra yaklaşık absorpsiyon maksimumları sırasıyla 485nm'de ve 517 nm'de olan H2 ve H1-agregat bantlarının daha seyrek şartlarda olduğu belirlenmiştir. Burada görülen durum, PyY/PVS sistemlerinde film kalınlığı PyY'nin moleküler davranışını, diğer sistemlere kıyasla daha fazla etkilemektedir. Konsantrasyon $1,0 \times 10^{-5}$ M olduğunda, $5,0 \times 10^{-6}$ M PyY'nin absorpsiyon bandına kıyasla monomer bandı iyice azalarak 550 nm'de oluşurken 485 nm'de olan H2-agregat bandı 470 nm'de ve 517 nm'de oluşan H1-agregat bandı da 510 nm'de oluşmuştur. Konsantrasyon daha fazla artırıldığında monomer bandı iyice azalırken, H1-agregat bandının kaybolduğu ve H2-agregat bandının 482 nm'de olduğu belirlenmiştir. PyY konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-4}$ M'a

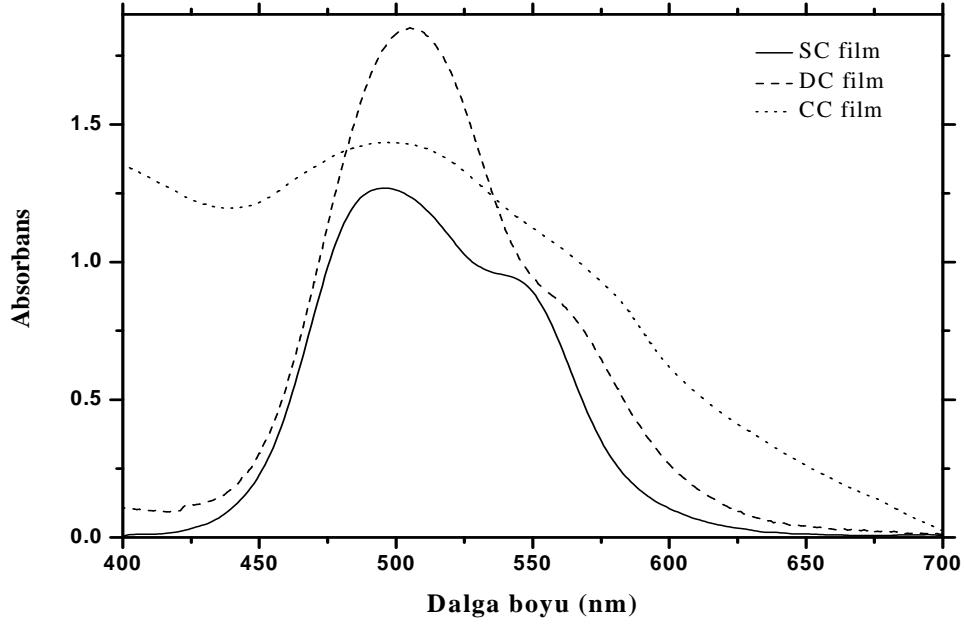
çıkarıldığında agregat bandının şiddeti artarken, absorpsiyon maksimumu 493 nm'ye kaymıştır. PyY konsantrasyonunun 5 kat daha artırılması, agregat bandının absorbansının monomer bandına göre iyice artmasına ve daha fazla genişlemesine neden olmuştur. Bu konsantrasyonda elde edilen agregat bandının maksimumu yaklaşık 500 nm'de yer almaktadır. Konsantrasyon 1,0 mM'a yükseldiğinde artık agregat bandının iyice arttığı görülmekte olup, diğer konsantrasyonlarda elde edilen agregat bantlarından çok daha fazla geniştir. Bu geniş agregat bandının maksimumu 500 nm'de olduğu belirlenmiştir. Bu ilginç CC filmlerinin floresans özellikleri oda şartlarında alınan floresans spektrumlarıyla belirlendi (Şekil 4.3.24).



Şekil 4.3.24. PyY'nin 7,5 mg/ml PVS ile birlikte hazırlanan CC filmlerinin floresans spektrumları ($\lambda_{ex}=500$ nm)

500 nm uyarma dalga boyunda kaydedilen floresans spektrumları dikkate alındığında, hazırlanan bütün filmlerin floresans özelliğinin olduğu anlaşılmaktadır. Emisyon şiddeti filmlerde PyY konsantrasyonunun artışıyla azalmakta olup emisyon maksimumunun 562 nm'den 565 nm'ye kaydığı belirlenmiştir. Daha kalın filmlerde agregasyonun yoğun olmasına rağmen, zayıf şiddettede olsa floresans bantlarının elde edilmesi film yüzeyinde monomer moleküllerin daha çok olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. PyY moleküllerinin PVS ortamında film kalınlığının değişmesiyle, PyY moleküllerinin

görünür bölgede absorplama özelliğinin nasıl değiştiği 1,0 mM PyY konsantrasyonunda hazırlanan filmlerinin normalize absorpsiyon spektrumlarının kıyaslanmasıyla daha iyi görülebilir (Şekil 4.3.25).



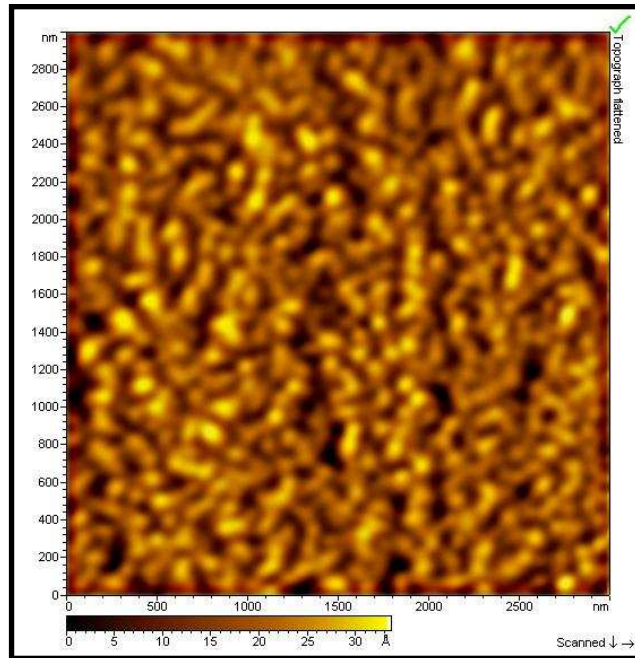
Şekil 4.3.25. (0,1 mM) PyY'nin PVS ile birlikte hazırlanan SC, DC ve CC filmlerinin absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.3.25'de verilen absorpsiyon spektrumlarında PyY'nin daha kalın filmlerde monomer bandının absorpsiyonunun daha az olduğu, yani film kalınlığına bağlı olarak agregat olan molekül sayısının daha fazla olduğu görülmektedir. Gerek PyY ve polimer konsantrasyonunun değiştirilmesi, gerek film kalınlığının değiştirilmesiyle dye bileşiklerinin film yapısındaki dağılımının değişiklik göstermesi sonucu, optik özelliklerinde de değişiklik olduğu belirlenmiştir.

4.3.1 Pyronin/PVS SC Filmlerinin AFM Görüntüleri

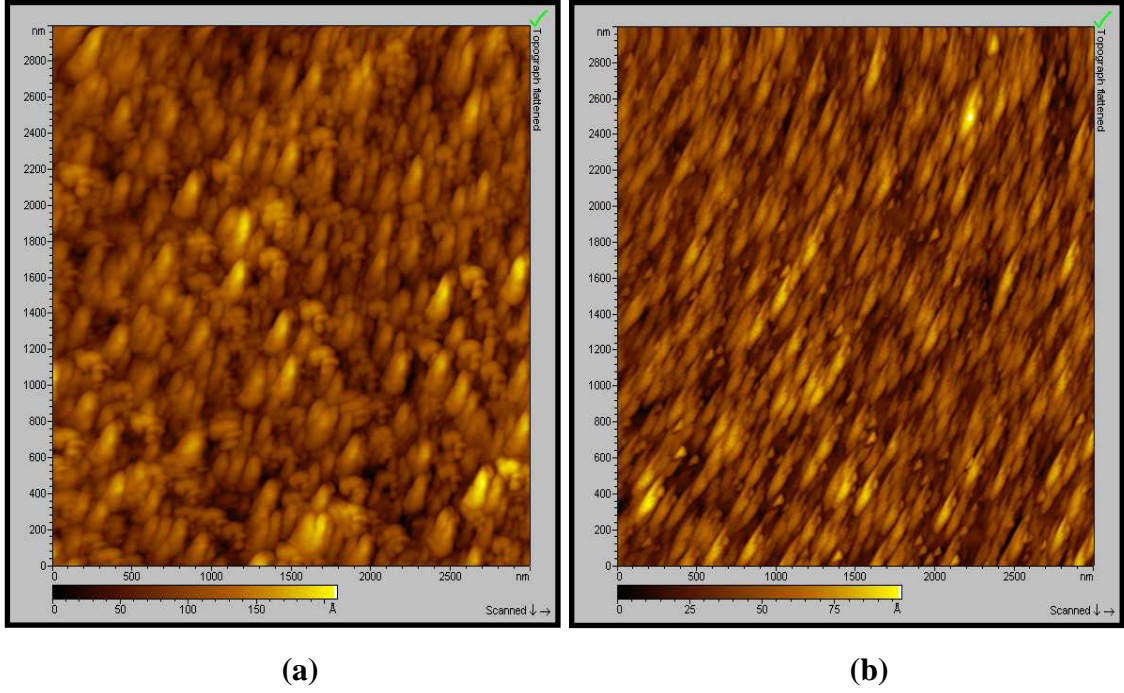
Önceki bölümde pyronin moleküllerinin hem konsantrasyonunun hem de polimer miktarlarının değiştirilmesi, moleküllerin ilgili sistemde moleküler davranışının değiştiği, absorpsiyon ve floresans spektrumlarının değerlendirilmesinden

belirlenmiştir. Bu kısımda ise SC filmlerin yüzey morfolojisi AFM ile incelenmiştir. Hazırlanan filmlerde spektroskopik tekniklerle oluştuğu belirtilen agregat yapıların katı yüzeyde nasıl büyüdüğü belirlenmiştir. Bu amaçla öncelikle cam yüzeyi 7,5 mg/ml saf PVS ile kaplandı. Pyronin/PVS filmleriyle aynı şartlarda kaplanan bu filmin yüzey görüntüsü çekilerek saf polimerlerin yüzeyde nasıl bir dağılıma sahip olduğu belirlenmiştir. Bu yüzey görüntüsü referans olarak kullanılarak PyY'nin monomerik ve agregat filmlerinin yüzeylerde nasıl büyüdüğü incelenmiştir (Şekil 4.3.1.1).



Şekil 4.3.1.1. PVS (7.5 mg/ml) kaplı cam'ın yüzey görüntüsü

Şekil 4.3.1.1'de verilen yüzey görüntüsünde PVS moleküllerinin genel olarak küresel bir şekilde oluştuğu görülmektedir. Daha sonra pyronin bileşiklerinin konsantrasyon değerleri $5,0 \times 10^{-6}$ M ve $5,0 \times 10^{-4}$ M olduğu durumlarda hazırlanan filmlerin yüzey görüntüleri alındı. $5,0 \times 10^{-6}$ M konsantrasyonda PyB ve PyY için elde edilen yüzey görüntülerinin diğer sistemlerde olduğu gibi burada da saf PVS'nin yüzey morfolojisi hemen hemen aynı olduğu anlaşılmıştır. Bu nedenle bu kısımda sadece agregat yapıların oluştuğu filmlerin yüzey görüntüsü verilmiştir. Şekil 4.3.1.2.a ve b'de sırasıyla $5,0 \times 10^{-4}$ M PyB ve PyY'nin yüzey görüntüleri verilmiştir.



Şekil 4.3.1.2. $5,0 \times 10^{-5}$ M Pyronin bileşiklerinin PVS ile birlikte hazırlanan filmlerinin yüzey görüntüsü (a) PyB (b) PyY

Şekil 4.3.1.2.a'da verilen PyB/PVS sistemine ait filmin yüzey görüntüsü dikkate alındığında ortamda farklı boyutlarda iki yapının birlikte bulunduğu görülmektedir. Boyutları yaklaşık $60 \times 120 \text{ nm}^2$ olan yapıların saf PVS polimerleri ve PyB monomerlerinin olduğu şekil 4.3.1.1'de verilen saf PVS'nin yüzey görüntüsü dikkate alınarak söylenebilir. Saf PVS polimerlerine göre daha büyük yapıların, PyB+PVS etkileşiminin sonucu olan H-agregatlar olduğu tahmin edilmektedir. Burada PyB moleküllerinin agregat yapılarının PVS zincirleri üzerinde elektrostatik etkileşmeler sonucunda adsorbe olarak ince fiberler şeklinde büyüdüğü belirlenmiştir (Tani *et al.* 2004; Higgins *et al.* 1996). Fiber şeklinde oluşan agregat yapıların $280 \times 80 \text{ nm}^2$ boyutlarında olduğu belirlenmiştir. PyB için PSS ile birlikte hazırlanan filmlerinde de PyB agregatlarının fiber şeklinde büyüdüğü belirlenmiştir. Dikkat edilirse her iki polimerde etkin olan fonksiyonel gruplar SO_3^- gruplarıdır. Şekil 4.3.1.2.b dikkate alındığında, PyY'nin PVS ile birlikte daha düzenli ve tek tip fiberler oluşturduğu görülmektedir. Oluşan bu fiberlerin yaklaşık $350 \times 70 \text{ nm}^2$ boyutlarında olduğu belirlenmiştir. PVS ile hazırlanan ince filmlerde oluşan agregat yapıların (özellikle J-agregatların) genellikle fiber şeklinde olduğu alınan AFM, NSOM ve floresans

mikroskop görüntüleriyle belirlenmiştir (Tani *et al.* 2004; Higgins and Barbara 1995; Reid *et al.* 1996; Higgins *et al.* 1996). AFM görüntülerinin incelenmesi neticesinde her iki dye bileşiğinin de agregat yapıları PVS polimer zincirleri üzerinde adsorpsiyon sonucu oluştuğu belirlenmiştir. PyB agregat yapılarının daha geniş olması PyB ve PyY moleküllerinin kimyasal yapısından kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

4.4. PyB ve PyY'nin Langmuir-Blodgett (LB) Filmleri

Son yıllarda fotoaktif organik moleküllerin katı yüzeylerde çok ince film şeklinde (moleküler seviyede) bir araya getirilmesi üzerine yapılan çalışmalar oldukça fazladır. Bu tür ince filmler nanoteknoloji temelli optoelektronik ve fotonik cihaz tasarımlarında önemli bir role sahiptir (Dutta 1998). İnce filmlerde bir araya getirilen moleküllerin yöneliminin ve dağılımının kontrol edilebilmesi bu filmlerin optik ve elektronik özelliklerinde istenilen değişiklikleri yapma fırsatı sunmaktadır (Dutta 1997; Ulman 1991; Petty 1996). Langmuir-Blodgett (LB) film tekniği bu tür filmler hazırlamada kullanılan önemli bir tekniktir LB film tekniği çeşitli organik moleküllerin, örneğin amfifilik ve amfifilik olmayan çeşitli dye (boya) bileşiklerinin hava-su ara yüzeyinde mikroskopik seviyede düzenli LB filmler hazırlanmasını sağlayan ve yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. LB film tekniğini diğer ince film hazırlama tekniklerinden üstün kılan en önemli özelliği, film yapısının bazı parametrelerle kesin ve doğru bir şekilde kontrol edilebilmesidir (Dutta 1994). Bu parametreler arasında, ortamın ve alt fazın sıcaklığı, alt fazın pH'sı, bariyer hızı, film transfer hızı, molar bileşim ve film kaplama basıncı sayılabilir (Biswas *et al.* 2007). Ayrıca bu film tekniğinin bir diğer avantajı, oda sıcaklığında kolaylıkla uygulanabilir olmasıdır. LB tekniğiyle hazırlanan filmlerin kaliteli ve kontrollü olmasından dolayı, bu teknik optoelektronik ve fotonik uygulamalar için sıklıkla kullanılır hale gelmiştir. LB film hazırlamada kullanılan moleküller "su seven ve su sevmeyen" grupları içeren amfifilik moleküllerdir. Amfifilik moleküller ve poliaromatik hidrokarbon türevlerinin LB film tekniğiyle hazırlanmış ince film çalışmaları oldukça çok olmasına rağmen, amfifilik olmayan (nonamfifilik) ve suda çözünebilen organik moleküller üzerine bu türden çalışmalar oldukça azdır. Bunun nedeni olarak amfifilik moleküllerle hava-su ara yüzeyinde oldukça kaliteli filmler

oluşturulabilirken, nonamfifilik (amfifilik olmayan) moleküller hava-su ara yüzeyinde kristal oluşturmakta iken, suda çözünebilir moleküller ise çözücünün uzaklaşması esnasında (10-20 dakika arası) alt faza geçmektedir (Dutta 1995). Bu nedenle amfifilik olmayan ve suda çözülebilen organik moleküllerle oluşturulacak filmlerin her hangi bir katı yüzeyine transferi oldukça zordur. Bu tür moleküller için LB film uygulamaları amfifilik bir molekül yardımıyla gerçekleştirilebileceği belirtilmiştir (Dutta *et al.* 1996; 1998; Dutta and Salesse 1997; Dutta *et al.* 1994; Nakona *et al.* 1988). Bu moleküller belirli oranlarda amfifilik moleküllerle karıştırılarak hava-su ara yüzeyinde oldukça sağlam filmler oluşturulabilir. Oluşturulan bu filmler herhangi bir katı yüzeye rahatlıkla transfer edilebilir. Bu yöntem kullanılarak biyosensörlerin rahatlıkla üretilebileceği gösterilmiştir (Chovelon *et al.* 2000). Bu işlem için genellikle stearik asit gibi uzun hidrokarbon zincirlerine sahip yağ asitleri kullanılabilir. Bu durumda nonamfifilik moleküller ve suda çözünen moleküller ya uzun hidrokarbon zincirleri arasına girerek veya amfifilik moleküllerle hava-su ara yüzeyi arasında kalarak (sandöviç gibi) filmler oluşturabilirler. Genellikle nonamfifilik moleküllerle hazırlanan filmlerde bu moleküller amfifilik moleküllerle hava-su ara yüzeyi arasında sıkışmaktadır (Dutta 1995). Suda çözünebilir ve kısa hidrofobik zincirlere sahip moleküller ise iki şekilde LB filmleri oluşturulabilir. Bunlardan birincisi alt fazın sıcaklığı düşürülerek bu moleküllerin çözünürlüğü azaltılarak filmleri hazırlanabilir. İkincisi ise tıpkı nonamfifilik moleküllere uygulandığı gibi, amfifilik bir molekül yardımıyla bu bileşiklerin LB filmleri hazırlanabilir (Kim *et al.* 1988; Hada *et al.* 1985; Nakano *et al.* 1988). Bu tür moleküllerin LB filmlerinin hazırlanması oldukça önemlidir. Çünkü bu tür moleküller üzerindeki uzun alkil grupları elektriksel olarak yalıtkanlığa neden olduğundan dolayı elektron hareketinde bariyer görevi görmektedir (Kim *et al.* 1988). Bunun sonucu olarak bu şekilde fonksiyonel dye bileşiklerinin moleküler cihazlarda daha verimli kullanılması sağlanabilir. Ayrıca bu tür moleküller sıvı fazdan LB film yüzeyine veya LB filmle modifiye edilen katı bir yüzeye çözelti ortamından adsorplanarak filmleri oluşturulabilir.

Bu çalışmada suda çözünen PyB ve PyY'nin stearik asitle (SA) birlikte hava-su ara yüzeyinde LB filmleri oluşturularak cam yüzeyine tek ve çoklu tabakalar halinde

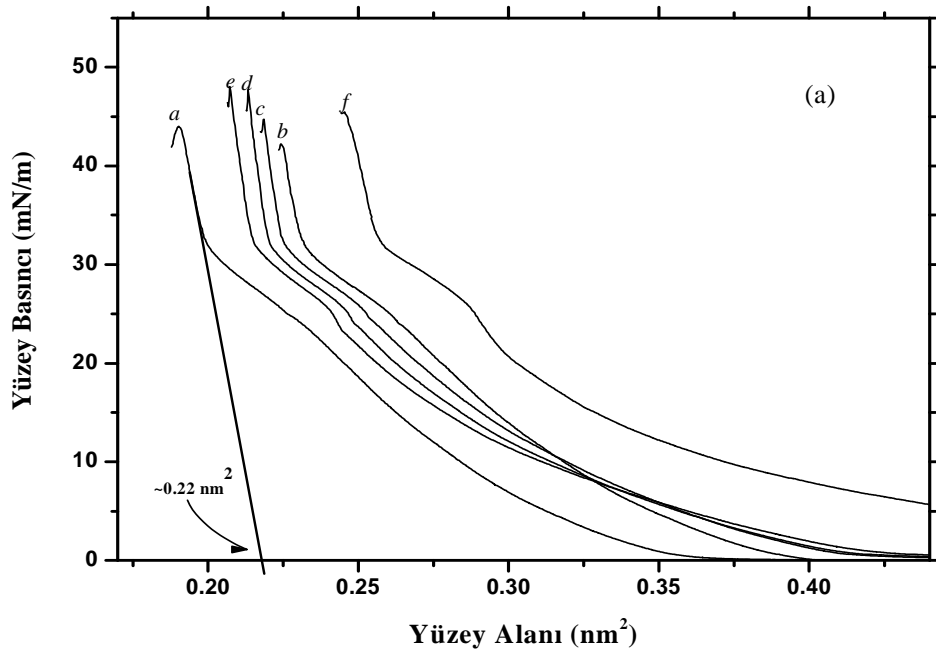
transfer edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan LB filmlerin, spektroskopik tekniklerle karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Burada pyronin bileşiklerinin LB filmlerindeki moleküler davranışı, bu bileşiklerin kloroform ve stearik asit ihtiva eden kloroform çözelti ortamındaki davranışı ile mukayese edilerek gerekli yorumlamalar yapılmıştır. Oluşturulan bu filmlerin yüzey morfolojileri AFM ile incelenmiştir. Daha sonra LB filmi oluşturulan konsantrasyonlarda, pyronin/SA karışımlarının SC filmleri oluşturuldu ve absorpsiyon ve floresans spektroskopisi tekniğiyle karakterize edildi. Bunlara ilaveten $1,0 \times 10^{-6}$ M pyronin bileşiklerini içeren alt fazda SA LB filmleri oluşturularak pyronin bileşiklerinin zamana bağlı olarak bu film tabakasına adsorplanması sonucu oluşan filmler hem hidrofilik hem de hidrofobik cam yüzeyine transfer edilmesiyle pyronin bileşiklerinin LB filmleri hazırlanmıştır. Bu filmlerin optik özellikleri absorpsiyon ve floresans spektroskopisi tekniğiyle incelenmiştir. Ayrıca hava-su ara yüzeyinde oluşturulan SA LB filmleri, hem hidrofilik hem de hidrofobik cam yüzeyine kaplanmasıyla modifiye edilen cam substrat yüzeyine, pyronin bileşiklerinin $1,0 \times 10^{-6}$ M sulu çözeltilerinden adsorbe edilmesiyle film yapıları oluşturulmuştur.

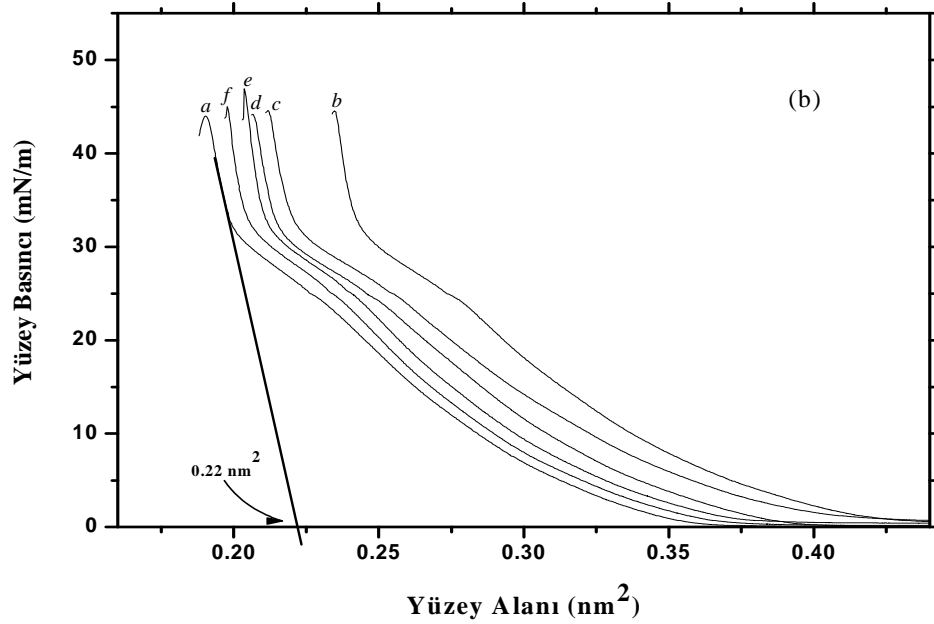
4.4.1. Yüzey Basıncı-Alan (π -A) İzotermi ve LB Filmin Kaplanması

LB filmler hazırlanırken ilk olarak saf SA ile LB filmler oluşturuldu ve izotermi çekildi. Bu amaçla belirli bir miktarda (1,0 mg/ml) SA kloroform içerisinde çözülerek oluşan bu çözeltilerden 50 μ l'lik bir miktar alınarak saf su yüzeyine yayıldı. Uçucu çözücünün buharlaşması için (kloroform) yaklaşık 10 dakika beklendikten sonra, su yüzeyinde oluşan SA tabakası teflon bariyerler yardımıyla eş zamanlı olarak yavaşça sıkıştırıldı. Bu esnada çekilen yüzey izotermi SA için moleküllerin sıkı paketlenmiş halde bulunduğu katı faza ulaşmadan önce sıvı fazının da bulunduğu belirlenmiştir. Elde edilen bu yüzey izoterminden LB filmde yer alan her bir SA molekülünün kaplamış olduğu limit yüzey alanı hesaplanmıştır. Bu alan, yüzey izotermi katı fazı gösteren noktadan yüzey basıncının sıfır olduğu noktaya çizilen bir doğrunun X (nm^2) eksenini kestiği noktadaki değer olarak hesaplanmıştır. SA için bu değer 24°C 'de $\sim 0,22 \text{ nm}^2$ olarak elde edildi. Belirlenen bu değer bir SA molekülü için literatürde verilen ve space-filling modellere göre hesaplanan limit alan değerleriyle

oldukça uyumlu olduğu belirlenmiştir (Dutta *et al.* 1994; Cheng *at al.* 2007; Dutta 1995; Ray and Misra 1997). Bu işlemin ardından saf PyB ve PyY molekülleri için aynı işlemler uygulandı. PyB için $3,0 \times 10^{-4}$ M konsantrasyonunda LB filmler hazırlama çalışması yapıldı. Kloroform içerisinde belirtilen konsantrasyon değerlerinde hazırlanan bu çözeltiden mikro şırınga yardımıyla 50 µl alınarak hava-su ara yüzeyine yayıldı ve uçucu çözücünün buharlaşması için 10 dakika beklendikten sonra bariyerler yavaşça kapatıldı. Bu arada çekilen yüzey izotermelerinden, bariyerler son noktaya kadar sıkıştırılsa bile yüzey basıncının etkili bir şekilde yükselmediği belirlenmiştir. Aynı izoterm çalışması $1,0 \times 10^{-4}$ M PyY için yapıldı ve PyB için elde edilen sonuçlara benzer veriler elde edildi. Etkili yüzey basıncı artışı sağlanamadığından dolayı hava-su ara yüzeyine ilgili maddelerden daha fazla ilave edildi. Uçucu çözücünün uzaklaşmasının ardından bariyerler eş zamanlı olarak yavaşça kapatılmasıyla yüzey basıncının yükseldiği gözlenmiştir. Fakat bu kezde yüzeyde olduğu sanılan saf pyronin filmi herhangi bir katı substrat yüzeyine transferi gerçekleştirilememiştir. Çünkü oluşan bu film kolay kırılmaktadır. Bu arada yüzey basıncı-alan izotermelerinde basıncın yükselmesi oluşan pyronin multi film tabakasından olduğu tahmin edilmektedir. Ayrıca pyroninlerin aşırı ilave edilmesiyle, bir kısmı film oluşturmak için hava-su ara yüzeyinde kalsa bile, bir kısımda alt faza geçtiği yapılan floresans çalışmasıyla belirlenmiştir. Bu saf bileşiklerin hem uçucu bileşenin uzaklaşması için bekleme esnasında hem de bariyerlerin kapatılması esnasında alt faza geçtiği anlaşılmıştır. Floresans çalışması için alt fazdan floresans ölçümü yapılabilecek kadar numune alınarak florometrede uyarma dalga boyu 500 nm'de emisyon spektrumları alınmıştır. Elde edilen spektrumlardan, bu bileşikler için seyreltik şartlarda su içerisinde alınan PyB ve PyY'nin floresans spektrumlarıyla aynı olduğu belirlenmiştir (Onganer and Arık 2003). Gerek pyronin bileşiklerinin bilinen yapısı, gerekse yapılan bu izoterm çalışmaları PyB ve PyY bileşiklerinin tek başlarına hava-su ara yüzeyinde dayanıklı filmler oluşturamayacağı sonucuna varılmıştır. Bu arada, bu tez çalışmasında saf SA'e ait yüzeybasıncı-alan izotermi gösterilirken, saf pyronin bileşiklerine ait yüzey izotermi verilmemiştir. Bu nedenle eğer pyronin bileşiklerinin hava-su ara yüzeyinde dayanıklı LB filmleri oluşturulacak ise, amfifilik bir molekül yardımıyla bu işlemin gerçekleştirilebileceği zorunlu olmuştur. Bu tür işlemler literatürde tek başlarına LB film oluşturamayan bazı nonamfifilik ve suda çözünebilen moleküller için uygulandığı

belirlenmiştir (Nakona *et al.* 1988; Dutta 1996; Dutta *et al.* 1996; Dutta 1997; Kim *et al.* 1988). Bu tez çalışmasında PyB ve PyY bileşiklerinin amfifilik bir molekül olan SA ile birlikte hava-su ara yüzeyinde LB filmleri oluşturuldu ve hem hidrofilik hem de hidrofobik cam yüzeyine transferi gerçekleştirildi. Bu işlem için önceden belirlenen oranlarda pyronin/SA karışımları hazırlandı ve mikro şırınga ile 50 μ l alınarak hava-su ara yüzeyine yayıldı. Ardından uçucu bileşenin ayrılması için 10 dakika beklendikten sonra yüzey-alan izotermi çekildi ve elde edilen izotermilerin şekil itibariyle saf SA'nin izotermine benzediği belirlenmiştir. Hava-su ara yüzeyinde LB filmleri oluşturulan bu karışımlar oldukça dayanıklı olup cam substrat yüzeyine kolaylıkla ve yüksek transfer oranıyla kaplanması başarıyla gerçekleştirilmiştir. Hesaplanan transfer oranları PyB/SA için $0,97 \pm 0,03$ ve PyY/SA için $0,96 \pm 0,02$ olarak belirlenmiştir. Hesaplanan bu transfer oranlarının 1,0'e yakın olması katı yüzeye kaplanan filmlerin başarıyla transfer edildiğini göstermektedir. Ayrıca pyronin/SA sistemleri için hava-su ara yüzeyinde hazırlanan LB filmlerin sağlamlığı, filmin açılıp tekrar sıkıştırılmasıyla gözlenen yüzey alanı kaybının çok düşük olmasıyla da kontrol edilmiştir (alan kaybı yaklaşık %5-10 arası). Şekil 4.4.1.a ve b sırasıyla PyB/SA ve PyY/SA karışım sistemlerine ait yüzey basıncı-alan (π -A) izotermi verilmektedir.

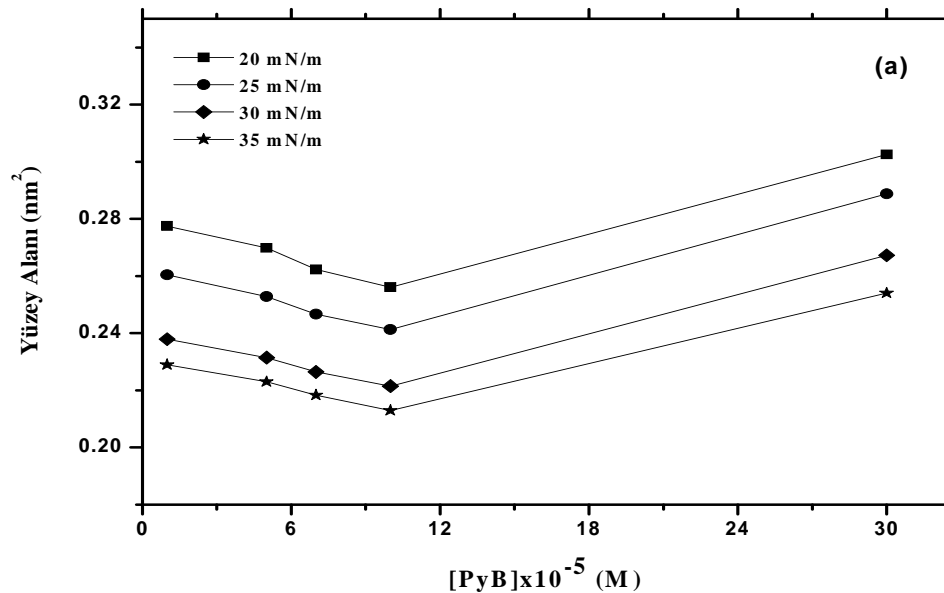


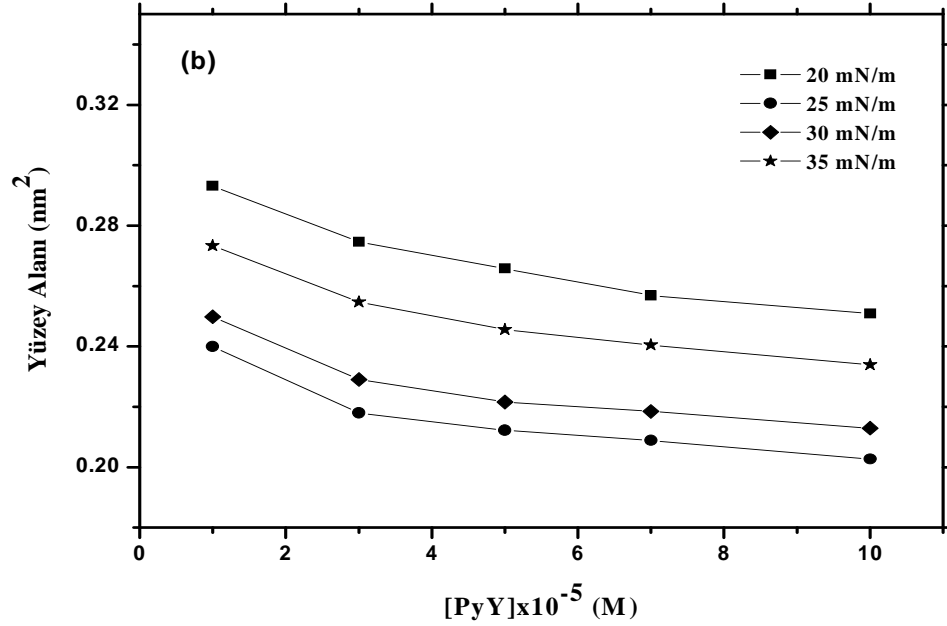


Şekil 4.4.1. Farklı konsantrasyonlardaki pyronin bileşiklerinin SA ile karışık filmlerine ait yüzey basıncı-alan izotermi (a) PyB (*a*-saf SA, *b*- $1,0 \times 10^{-5}$ M+SA, *c*- $5,0 \times 10^{-5}$ M+SA, *d*- $7,0 \times 10^{-5}$ M+SA, *e*- $1,0 \times 10^{-4}$ M+SA, *f*- $3,0 \times 10^{-4}$ M+SA) and (b) PyY (*a*-saf SA, *b*- $1,0 \times 10^{-5}$ M+SA, *c*- $3,0 \times 10^{-5}$ M+SA, *d*- $5,0 \times 10^{-5}$ M+SA, *e*- $7,0 \times 10^{-5}$ M+SA, *f*- $1,0 \times 10^{-4}$ M+SA)

Şekil 4.4.1.a ve b'de verilen yüzey basıncı-alan izotermi en az üç kez tekrarlanmış olup her seferinde dayanıklı ve oldukça sağlam film tabakaları oluştuğunu gösteren izotermi elde edilmiştir. Şekil 4.4.1.a'da verilen izotermi dikkate alındığında sabit SA miktarında ortamda PyB konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-5}$ M'dan $1,0 \times 10^{-4}$ M'a kadar değiştirilmesiyle elde edilen izotermi bir daralma olduğu gözlenmiştir. Yani, belirtilen konsantrasyon aralığında yüksek konsantrasyon değerinde elde edilen yüzey alanı, düşük PyB konsantrasyonunda elde edilen yüzey alanı ile kıyaslandığında, daha küçük olduğu çekilen yüzey izotermi belirlenmiştir. Bu durum konsantrasyon artışına bağlı olarak PyB moleküllerinin agregasyonundan veya bu moleküllerin hava-su ara yüzeyinde yöneliminde oluşacak değişikliklerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir (Dutta 1994). PyB konsantrasyonu $3,0 \times 10^{-4}$ M'a çıkarıldığında ilginç bir şekilde elde edilen yüzey alanı, diğer PyB konsantrasyonlarında elde edilen yüzey alanlarından çok daha büyük olduğu izotermi belirlenmiştir. Bu durum, konsantrasyonun $3,0 \times 10^{-4}$ M'a artışına bağlı olarak daha düşük konsantrasyonlarda

oluştugu tahmin edilen agregat yapının kısmen bozulduğu ya da agregat kümelerinde yer alan PyB moleküllerinin sayısının azaldığı başka bir ifadeyle monomer haldeki moleküllerin sayısının arttığı şeklinde açıklanabilir. Ayrıca bunun yanı sıra bu konsantrasyonda PyB moleküllerinin hava-su ara yüzeyinde yöneliminin değişmiş olabileceği ihmal edilmemelidir. Bu durum PyB'nin $3,0 \times 10^{-4}$ M konsantrasyonunda hazırlanan karışık LB filmlerin spektroskopik analiziyle netleşecektir. PyB için yapılan izoterm çalışması PyY için $1,0 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-4}$ M aralığında gerçekleştirilmiştir. Pyronin/SA karışımları için belirtilen aralıkta PyY konsantrasyonunun artırılmasıyla hava-su ara yüzeyinde hazırlanan LB filmleri için elde edilen yüzey alanının konsantrasyon artışıyla azaldığı belirlenmiştir. Bu durum PyY moleküllerinin hava-su ara yüzeyinde agregasyona uğradığını göstermektedir. Pyronin/SA karışımları için Şekil 4.4.1.a ve b'de verilen izotermeler dikkate alındığında dikkat çekici iki durum olduğu görülmektedir. Birincisi, bütün pyronin konsantrasyonlarında hazırlanan pyronin/SA karışımları için elde edilen yüzey alanlarının, saf SA için elde edilen yüzey alanından büyük olduğu belirlenmiştir. İkincisi ise, $1,0 \times 10^{-5}$ – $1,0 \times 10^{-4}$ M konsantrasyon aralığında PyB konsantrasyonu artışıyla elde edilen yüzey alanı seyreltik hale göre azalırken, $3,0 \times 10^{-4}$ M'da elde edilen yüzey alanının diğer konsantrasyon aralığındaki durumdan bağımsız olarak daha büyük olduğu belirlenmiştir. Pyronin/SA karışımları için çekilen yüzey izotermelerinde gözlenen bu farklılıklar belirli yüzey basıncı değerlerinde elde edilen yüzey alanlarının pyronin konsantrasyonuna karşı grafik edilmesiyle daha iyi anlaşılabilir. Bu durumlar PyB ve PyY için sırasıyla Şekil 4.4.2.a ve b'de verilmiştir.





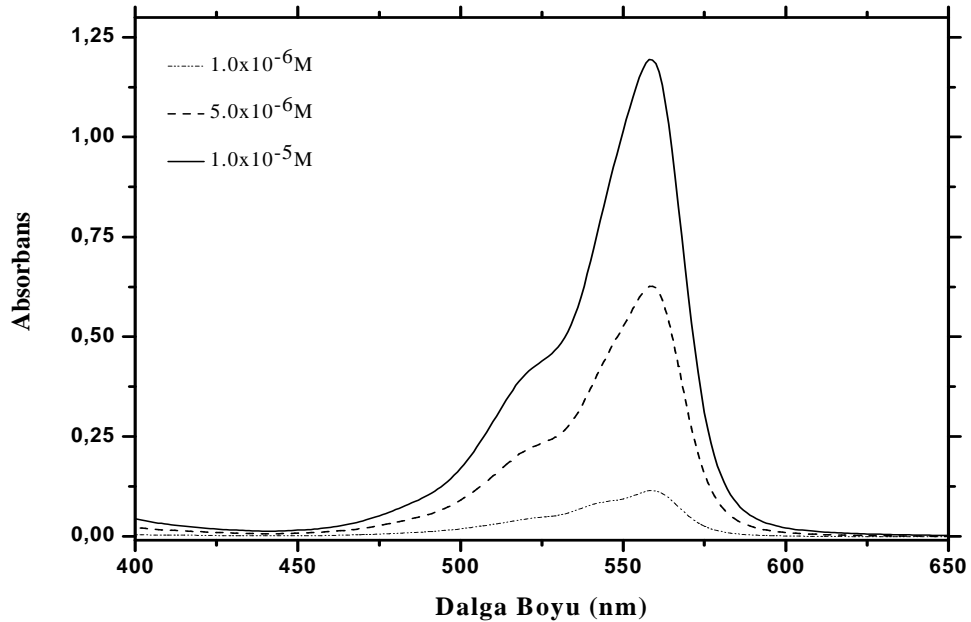
Şekil 4.4.2. Pyronin/SA karışık film tabakaları için pyronin bileşiklerinin konsantrasyonuna karşı belirli yüzey basınçlarında elde edilen yüzey alanı grafikleri (a) PyB (b) PyY

Şekil 4.4.2.a ve b’de verilen grafikler hazırlanırken, kullanılan yüzey basınçları 20, 25, 30 ve 35 mN/m dir. Yani, belirtilen yüzey basınçlarında elde edilen yüzey alanları (nm²) pyronin konsantrasyonuna karşı grafik edilmiştir. Şekil 4.4.2.a dikkate alındığında, PyB için belirtilen bu yüzey basınçlarında belirlenen yüzey alanları $1,0 \times 10^{-5}$ M’den $1,0 \times 10^{-4}$ M’a kadar lineer bir şekilde azalırken, konsantrasyon $3,0 \times 10^{-4}$ M olunca ani bir artışın olduğu daha net görülmektedir. Ayrıca verilen yüzey izotermeleri dikkate alındığında PyB için 0-8 mN/m gibi düşük yüzey basınç aralığında yüzey alanının PyB konsantrasyonuyla doğru bir şekilde arttığı belirlenmiştir. Bu durum düşük yüzey basıncı değerlerinde PyB molekülleri monomerik halde SA zincirleri arasında bulunurken, yüksek yüzey basınçlarına çıktıkça yani film tabakası bariyerler yardımıyla sıkıştırıldıkça PyB moleküllerinin bir biri ile elektrostatik etkileşmesi neticesinde moleküler agregat yapıların oluştuğunu göstermektedir. PyY/SA karışımları için bu durum PyB/SA karışımından biraz farklı olduğu anlaşılmıştır. Şekil 4.4.2 b dikkate alındığında, PyY konsantrasyonunun artışıyla elde edilen yüzey alanı bütün yüzey basınçlarında lineer olarak azalmıştır. Bu durum PyY bileşiğinin bütün yüzey basınçlarında agregate olduğunu göstermektedir. Planar yapıya sahip moleküllerin

diğerlerine nazaran daha kolay agrege olmaları yaygın bir görüştür (Hornig. 1992). Planar yapıda olan pyronin bileşikleri için yukarda bahsedilen agregasyon oluşumları beklenen bir durumdur. Bazı çalışmalarda, çeşitli ortamlarda pyronin bileşiklerinin konsantrasyonunun artışına bağlı olarak agregasyon olayının gözlemlendiği belirtilmiştir (Onganer and Arık 2003). İzoterm çalışmaları dikkate alındığında, pyronin bileşiklerinin amfifilik SA molekülleri arasında belirli şekillerde bulunduğu anlaşılmaktadır. Burada pyronin bileşiklerini SA zincirleri arasında tutan kuvvet zayıf amfifilik özelliğe sahip yan gruplar (metil ve etil) ve pyroninlerin katyonik bölgesiyle SA'in negatif yüklü baş grubu arasındaki oluşan elektrostatik etkileşimlerdir. Pyronin bileşiklerinin SA molekülleri arasında yer aldığı, pyronin/SA karışımından elde edilen yüzey alanlarının saf SA'in yüzey alanından daha büyük olması sonucuyla açıklanabilir. Ayrıca buradan pyronin bileşiklerinin SA molekülleri arasında monomer ve agregat halinde bulunduğu sonucu da çıkarılabilir. Bu sonucun doğrulanması, hazırlanan LB filmlerin yüzey analizlerinin AFM görüntüleme tekniği ile incelenmesi ve elde edilecek diğer spektroskopik veriler neticesinde kesinlik kazanacaktır. Bu izoterm çalışmalarının ardından hava-su ara yüzeyinde film tabakaları oluşturulan pyronin/SA karışımlarının cam yüzeyine transfer edilmesi işlemidir. Bu çalışmada cam yüzeyine transfer edilecek LB filmleri hazırlamak için pyronin/SA karışımlarında PyB'nin $3,0 \times 10^{-4}$ M ve PyY'nin $1,0 \times 10^{-4}$ M konsantrasyonları tercih edilmiştir. Bu konsantrasyon değerlerinin kullanılması pyronin bileşikleri için SA içeren kloroform veya saf kloroform içerisinde çözünen maksimum konsantrasyon değerleri olduğundan dolayıdır. ($3,0 \times 10^{-4}$ M) PyB/(1,0 mg/ml) SA ve ($1,0 \times 10^{-4}$ M) PyY/(1,0 mg/ml) SA karışımlarından hazırlanan filmler materyal metot bölümünde açık bir şekilde anlatıldığı gibi tek ve çok tabaka şeklinde temiz (hidrofilik) cam yüzeyine transfer edilmiştir. Burada SA konsantrasyonunun, pyroninlerden çok yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum hazırlanacak filmin daha sağlam olması amacıyla tercih edilmiştir. Bu şekilde oluşturulan filmlerin optik özellikleri absorpsiyon ve floresans spektroskopi (zaman bağlı ve durağan hal) teknikleriyle incelenmiştir.

4.4.2. Langmuir-Blodgett (LB) Filmlerinin Absorpsiyon ve Emisyon Spektrumları

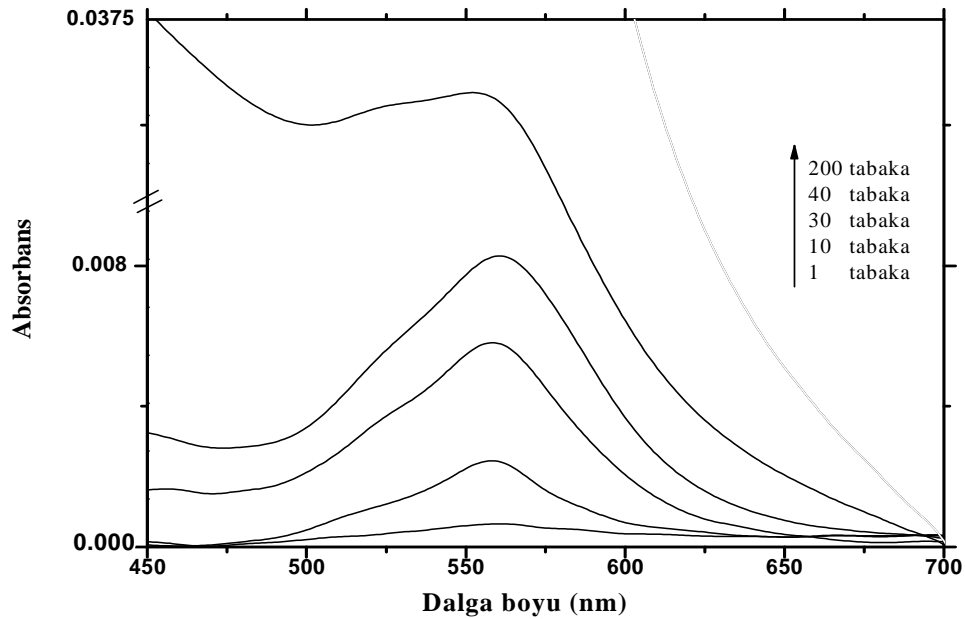
Pyronin bileşiklerinin LB filmdeki moleküler davranışlarını anlayabilmek için bu bileşiklerin LB film yapılarını hazırlamak için tercih edilen konsantrasyonda ve daha düşük konsantrasyonlarda kloroformda hazırlanan çözeltilerindeki moleküler davranışları spektroskopik tekniklerle incelenmiştir. Elde edilen bulgular, LB filmlerden elde edilen spektral bulgularla kıyaslanarak gerekli değerlendirmeler yapılmıştır. Bu amaçla, ilk olarak PyB'nin SA içeren kloroform ortamında belirli konsantrasyonlarda çözeltileri hazırlanarak absorpsiyon spektrumları alındı (Şekil 4.4.3).



Şekil 4.4.3. Farklı konsantrasyonlardaki PyB'nin SA ([SA]=1,0 mg/ml) içeren kloroform ortamında absorpsiyon spektrumları

PyB'nin SA ihtiva eden kloroform ortamında alınan absorpsiyon spektrumları dikkate alındığında, $1,0 \times 10^{-5}$ M PyB için verilen spektrumda absorpsiyon bant maksimumu 559 nm'de olan tek bir bandın oluştuğu belirlenmiştir. PyB konsantrasyonunun $1,0 \times 10^{-6}$ M'dan $1,0 \times 10^{-5}$ M'a kadar artırılmasıyla bu bandın absorpsiyon şiddeti artmakta olup spektrumun şeklinde herhangi bir değişiklik olmadığı görülmüştür. 559 nm'de gözlenen bu absorpsiyon bandı, PyB'nin karakteristik monomer bandıdır. SA içeren kloroform ortamında PyB konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-5}$ M'dan $1,0 \times 10^{-4}$ M'a kadar artırıldığında alınan

spektrumlarından anlamlı sonuçlar elde edilememiştir. Çünkü $1,0 \times 10^{-5}$ M'dan daha yüksek konsantrasyonlara çıkıldığında PyB'nin absorpsiyon şiddeti kullanılan spektrofotometresinin ölçüm yapabileceği sıklanın dışında kalmıştır. Bu nedenle şekil 4.4.3'de sadece $1,0 \times 10^{-6}$ M- $1,0 \times 10^{-5}$ M aralığı verilmiştir. Bu çalışmada, pyronin bileşikleri için verilen absorpsiyon spektrumları sadece SA içeren kloroform ortamındakilerden ibarettir. Çünkü SA içeren kloroformda alınan absorpsiyon spektrumları, saf kloroform çözeltilisinden alınan absorpsiyon spektrumları ile hemen hemen aynıdır. Aralarındaki tek fark, SA ilavesiyle pyronin bileşiklerinin absorpsiyon maksimumu 1 nm maviye (kısa dalga boyuna) kaymıştır. Gözlenen bu 1 nm lik bir kaymanın SA ilavesiyle değişen polarite farkından kaynaklanmaktadır (Onganer and Quetives 1992; Acemioğlu 2002). PyB'nin $3,0 \times 10^{-4}$ M konsantrasyonda SA ile birlikte hazırlanan tek ve çoklu tabakalı LB filmlerinin absorpsiyon spektrumları Şekil 4.4.4'de verilmiştir.

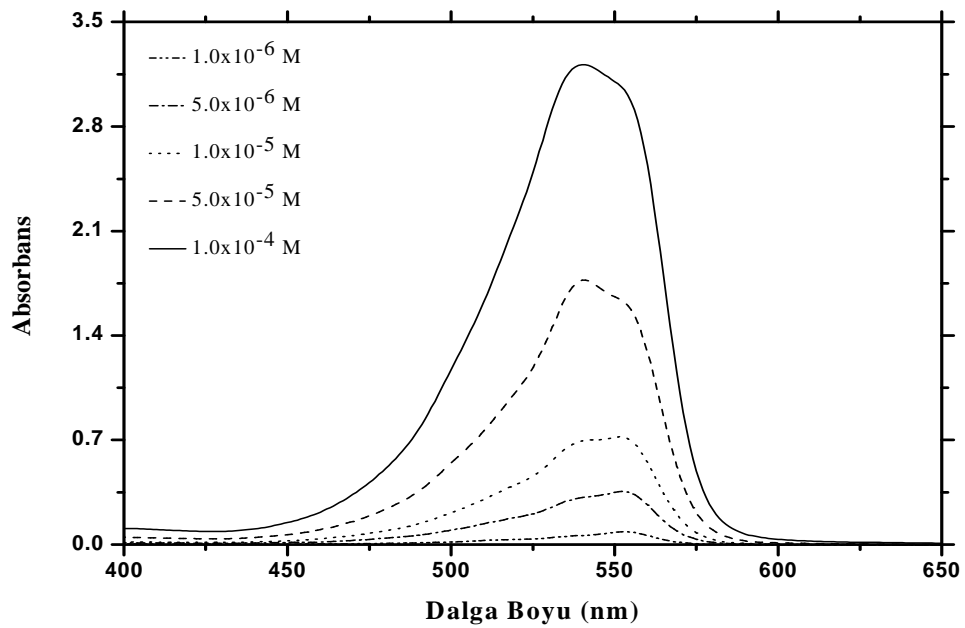


Şekil 4.4.4. $3,0 \times 10^{-4}$ M'lık PyB ve 1,0 mg/ml'lik SA ile birlikte oluşturulan LB filmlerine ait absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.4.4' de PyB/SA karışık LB filmlerinin tek tabakadan 200 tabakaya kadar olan LB filmlerinin absorpsiyon spektrumları verilmiştir. PyB/SA sisteminin tek tabaka LB filminin absorpsiyon spektrumu dikkate alındığında, SA içeren kloroform içerisinde

olduğu gibi PyB'ye ait ana absorpsiyon bandı (monomer bandı) 559 nm de oluşmuştur. Ancak tek tabaka LB filmden elde edilen absorpsiyon bandının çözeltili ortamında seyreltik PyB şartlarında elde edilen absorpsiyon bandına nazaran daha geniş olduğu belirlenmiştir. Bunun için, her iki absorpsiyon spektrumu 559 nm'deki absorpsiyon değerlerine bölünerek normalize edildi ve sonra bu spektrumlar üst üste çakıştırılarak incelendi. Çözeltili ortamına göre LB filmlerden elde edilen absorpsiyon bantlarının daha geniş olması, PyB moleküllerinin tek tabaka LB filmlerinde kısmen moleküler agregasyona maruz kaldığını göstermektedir. Çünkü absorpsiyon spektrumlarında kaymalar, yarılmalar ve absorpsiyon bantlarının genişlemesi moleküler agregasyonun bir göstergesidir (Dutta *et al.* 1994; Dutta 1997). Burada hazırlanan PyB/SA tek tabaka LB filmlerinin genel olarak monomerik karakterde olduğu belirlenmiştir. Katı yüzeylerde PyB/SA tek tabaka LB filmlerinin tabaka sayısının absorpsiyon karakteristiğine etkisini belirlemek amacıyla bu karışımın çoklu tabaka (multilayer) filmleri hazırlanmıştır. PyB/SA film tabakalarının substrat yüzeyinde sayısının artırılmasıyla (yaklaşık 40 tabaka) 559 nm de gözlenen bandın absorpsiyon şiddeti artmakta olup, aynı zamanda absorpsiyon bant maksimumu yaklaşık 2.0 nm kırmızıya kaymıştır. LB filmlerde absorpsiyon spektrumunun şeklinde gözlenen bant genişlemesi ve bant maksimumunda gözlenen kaymalar agregasyon olayının bir sonucu olabileceği gibi, SA miktarının artmasıyla polaritenin değişmesinden kaynaklanan bir durum da olabilir. PyB/SA tabakalarının sayısı 200'e çıkarıldığında 559 nm deki absorpsiyon bant maksimumunun yaklaşık 6 nm maviye kaydđı ve buna ilaveten monomer bandına kıyasla daha kısa dalga boylu bölgede yaklaşık 525 nm civarlarında yeni bir absorpsiyon bandının oluştuğu gözlenmiştir. Moleküler eksiton teorisine göre monomer bandına göre daha kısa dalga boylu bölgede oluşan absorpsiyon bantları H-tipi bir agregasyonun olduğunu göstermektedir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, katı yüzeyde PyB/SA LB filminin tabaka sayısının artışıyla, H-agregat bandının oluştuğu açık bir şekilde gözlenirken, tek tabaka veya tabaka sayısının az olduğu LB filmlerde agregasyon, absorpsiyon bant genişlemesiyle kendini göstermiştir. Her iki durum için gözlenen sonuçlar belirtilen şartlarda moleküler agregasyonun olduğunu göstermektedir. Literatürde H-tipi bir agregasyonun ince filmlere kıyasla daha kalın filmlerde daha favori olduğu rapor edilmiştir (Como *et al.* 2006). Bu bağlamda sistemde tabaka sayısının artması tabakalar arası etkileşmelerden dolayı moleküllerin H-agregat yapıları

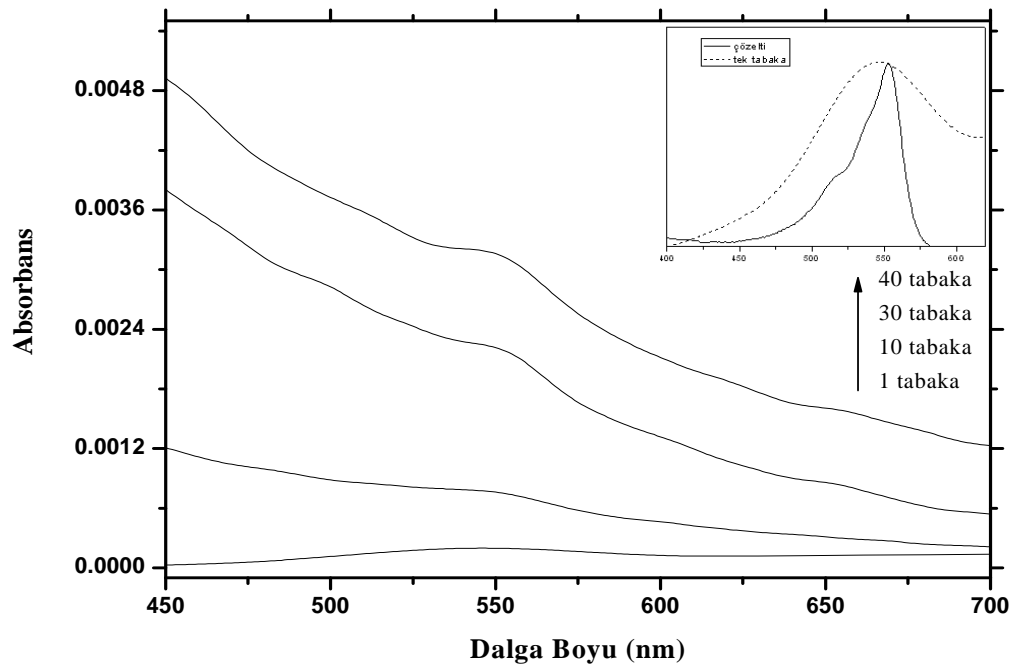
oluşturacak şekilde yeniden düzenlendiği anlaşılmaktadır. PyB için yapılan spektroskopik çalışmalar PyY için de aynı şekilde yapılmıştır. PyY'nin SA içeren kloroform ortamında absorpsiyon özelliklerini belirlemek amacıyla ilk olarak konsantrasyona bağlı absorpsiyon spektrumları alınmıştır (Şekil 4.4.5). Burada, PyY için $1,0 \times 10^{-6}$ M ile $1,0 \times 10^{-4}$ M konsantrasyon aralığı tercih edilmiştir. Verilen aralıkta seçilen konsantrasyon değerleri Şekil 4.4.5 içerisinde verilmiştir.



Şekil 4.4.5. Farklı konsantrasyonlardaki PyY'nin SA ([SA]=1,0 mg/ml) içeren kloroform ortamında absorpsiyon spektrumları

Seyreltik şartlarda ($1,0 \times 10^{-6}$ M) PyY'nin SA içeren kloroform çözeltisinde, PyY'nin monomerine ait absorpsiyon bandının absorpsiyon maksimumu 553 nm'de gözlenmiştir. PyY'nin konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-4}$ M'a kadar artırıldığında, konsantrasyon artışıyla PyY'nin monomerine ait absorpsiyon bandına kıyasla daha kısa dalga boylu bölgede yeni bir absorpsiyon bandının olduğu gözlenmiştir. Gözlenen bu yeni absorpsiyon bandının maksimumu 539 nm'de yer almaktadır. Bu absorpsiyon bandı konsantrasyona oldukça bağlı olup, PyY konsantrasyonu arttıkça daha belirgin bir hale gelmiştir. 539 nm'de gözlenen bu yeni absorpsiyon bandı moleküler eksiton teorisine göre bu sistemde PyY'nin H-agregat bandıdır. Konsantrasyona bağlı olarak monomer-

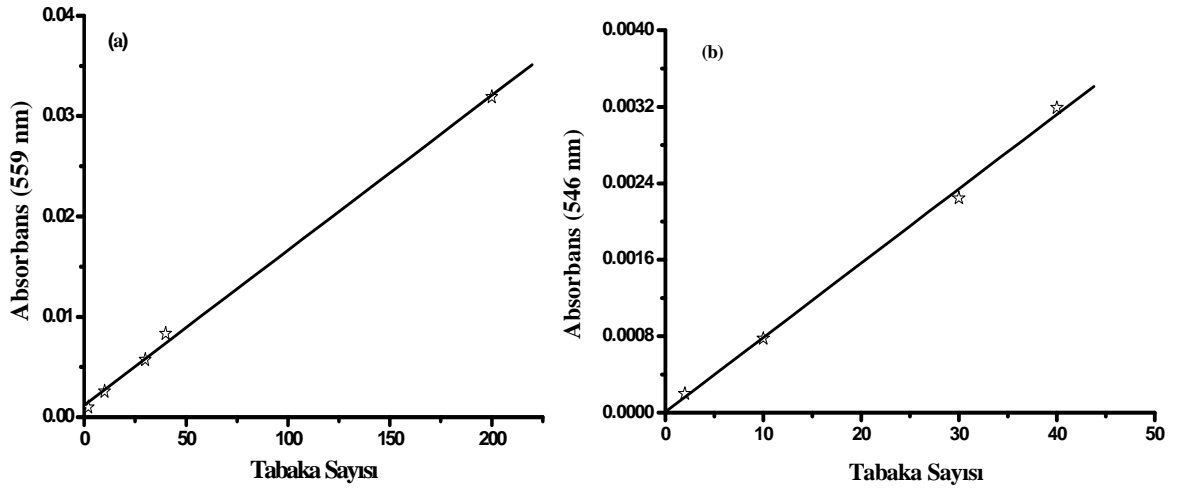
agregat arasında bir dengenin varlığı görülmekte olup, PyY konsantrasyonu değiştirilerek bu dengenin kontrol edilebileceği belirlenmiştir. Ayrıca burada yüksek PyY konsantrasyonlarında alınan absorpsiyon spektrumlarının seyreltik şartlarda alınan absorpsiyon spektrumuna göre daha geniş olduğu gözlenmiştir. Bu durum moleküler agregasyonun bir sonucudur. PyY'nin LB filmlerine ait absorpsiyon spektrumları ise Şekil 4.4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.4.6. $1,0 \times 10^{-4}$ M'lık PyY'nin 1,0 mg/ml'lik SA ile birlikte oluşturulan LB filmlerine ait absorpsiyon spektrumları (Küçük şekil, PyY'nin tek tabaka LB filminin ve seyreltik şartlarda çözelti ortamındaki normalize absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir)

Şekil 4.4.6 dikkate alındığında PyY'nin LB filmlerinden elde edilen spektral sonuçların, çözülden elde edilen spektral sonuçlarından farklı olduğu ilk etapta görülmektedir. LB filmlerde PyY'nin monomer bandının absorpsiyon maksimumu 546 nm'de oluşmuştur. Bu durumda PyY'nin monomer bandının çözültiye göre 7 nm maviye kayması demektir. Ayrıca PyY'nin tek tabaka LB filmlerine ait absorpsiyon spektrumunun seyreltik çözültiye göre daha geniş olduğu şekil 4.4.6'daki şeklin içinde verilen normalize spektrumlardan rahatlıkla anlaşılabilir. Dikkat edilirse PyY'nin LB filmdeki absorpsiyon maksimumunun şekil 4.4.5.9'da verilen su içerisindeki $1,0 \times 10^{-6}$ M'lık PyY ile aynıdır. Meydana gelen bu 7 nm'lik kaymanın moleküler agregasyonun

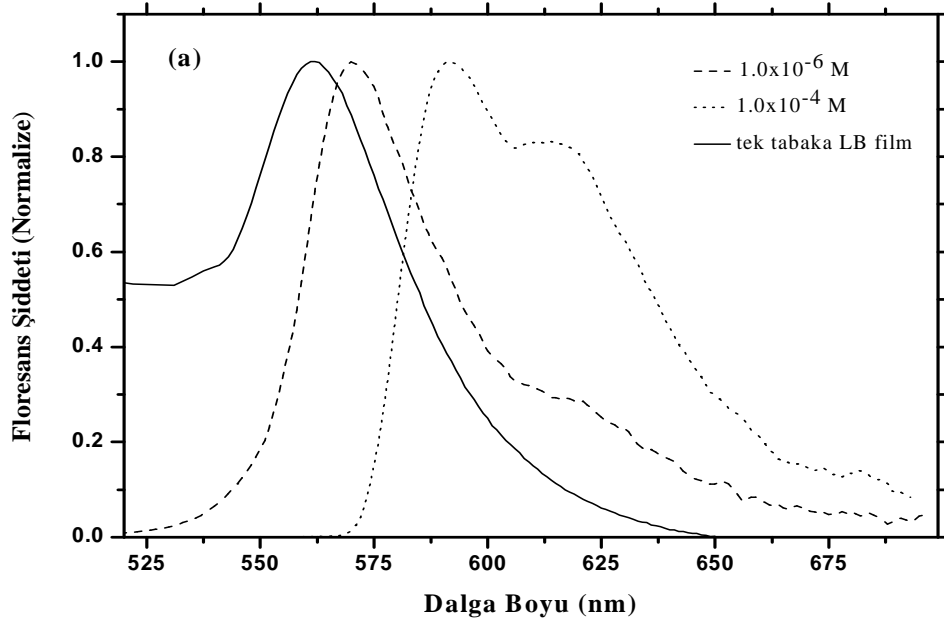
ve çözelti ortamına göre LB matriksinde PyY monomerlerinin farklı dağılımından (yöneliminden) kaynaklandığı tahmin edilmektedir. PyY/SA LB filmlerinin sayısı, substrat yüzeyinde artırıldığında (yaklaşık 40 tabaka) yaklaşık 510 nm’de yeni bir bandın oluşmaya başladığı, bu dalga boyu civarında filmin absorpsiyon bandının artmasından anlaşılmıştır. Çok belirgin bir şekilde gözlenemeyen bu absorpsiyon bandının H-agregat bandı olduğu daha önceki bölümlerde verilen ve PyY için belirtilen dalga boylarında farklı sistemlerde agregat yapısının varlığının bilinmesinden dolayı tahmin edilmektedir. Bu durum diğer spektral bulgularla netleştirilmiştir. PyY’nin çok tabakalı LB filmleri hazırlanırken substrat yüzeyinde 40 tabakaya kadar çıkılabilmektedir. Tabaka sayısının artırılması için herhangi bir zorluk olmamasına rağmen 40 tabakaya kadar çıkılması, tabaka sayısı artırıldığında alınan absorpsiyon spektrumlarında kısa dalga boylu bölgede fazla olmak üzere bir saçılmanın olması ve bu yüzden PyY bileşiğine ait absorpsiyon bandlarının kaybolmasından dolayı gerçekleştirilmemiştir. Verilen absorpsiyon spektrumlarından da tahmin edilebileceği gibi, PyY/SA sistemi için yüksek tabaka sayılarına çıkıldıkça yarıiletken sistemlerin sahip olduğu absorpsiyon bantlarına benzer spektrumlar elde edilmiştir. Bu durum karışımda oldukça fazla olan SA moleküllerinden kaynaklanmaktadır. Pyronin bileşikleriyle hazırlanan tek ve çok tabakalı LB filmlerin tabaka sayısı ile absorpsiyon maksimumlarındaki absorpsiyonları arasında bir ilişki söz konusudur. Tabaka sayısı ile filmlerin maksimum absorpsiyonları arasındaki lineer ilişki bu çoklu tabakaların ne derece iyi hazırlandığının bir göstergesidir. Burada, Pyronin/SA LB filmlerinde tabaka sayısı ile bu filmlerin belirli dalga boylarındaki absorpsiyonları arasında bir grafik çizilerek bu ilişki belirlenmiştir. Bu durumlar PyB ve PyY için Şekil 4.4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.4.7. Pyronin/LB filmlerinin tabaka sayısına karşı maksimum absorbanlarına ait grafikler (a) PyB (559 nm) (b) PyY (546 nm)

Şekil 4.4.7.a’da verilen grafikte PyB’nin 559 nm deki absorbanına karşı tabaka sayısı grafik edilmiştir. Grafikte de belirgin bir şekilde görüldüğü gibi tabaka sayısı artırıldığında filmlerin maksimum dalga boyundaki absorbanı doğrusal olarak artmıştır. Bu durumun PyY içinde benzer şekilde olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.4.7.b’de PyY’nin 546 nm’deki absorbanına karşı tabaka sayısı grafik edilmiştir. Burada da absorbanın tabaka sayısı ile lineer bir şekilde arttığı gözlenmiştir. Hesaplanan transfer oranlarından elde edilen sonuçlar ve Şekil 4.4.7.a ve b’de verilen grafiklerde gözlenen doğrusal bağımlılık, hazırlanan LB filmlerin oldukça kaliteli olarak katı yüzeyde üretildiğini göstermektedir.

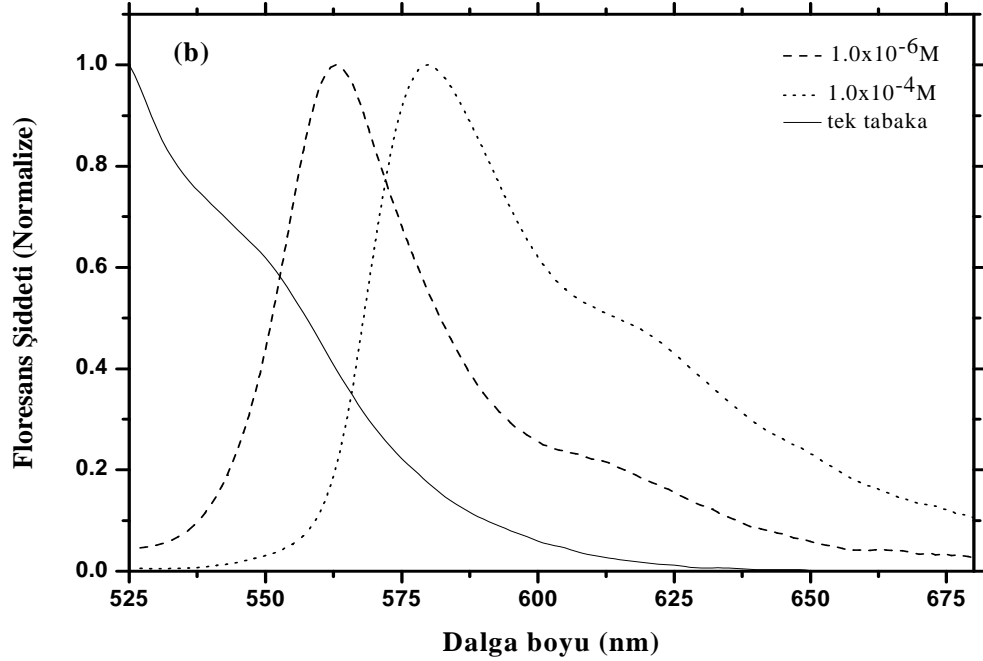
Farklı ortamlarda absorpsiyon özellikleri değerlendirilen pyronin bileşiklerinin SA’li ortamda floresans özelliklerini aydınlatmak amacıyla floresans çalışması yapılmıştır. Bu amaçla pyronin bileşiklerinin SA içeren kloroform içerisinde ve LB filmlerinin durağan hal (steady-state) floresans spektrumları alınmıştır. Şekil 4.4.8’de PyB’nin normalize floresans spektrumları verilmiştir.



Şekil 4.4.8. PyB'nin LB filmde ve SA ([SA]=1,0 mg/ml) içeren kloroform ortamında farklı PyB konsantrasyonlarındaki normalize floresans spektrumları ($\lambda_{\text{ex}}=500$ nm)

Şekil 4.4.8'de PyB'nin LB filmde ve belirli konsantrasyonda ($1,0 \times 10^{-6}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M) PyB ile SA içeren kloroform ortamında alınan floresans spektrumları gösterilmiştir. PyB'nin tek tabaka LB filmleri için emisyon bant maksimumu 560 nm'de gözlenmiştir. LB filmde elde edilen 560 nm'deki floresans bandı, filmde bulunan monomer moleküllerinden kaynaklanmaktadır. SA içeren kloroform ortamında PyB'nin seyreltik şartlarında ($1,0 \times 10^{-6}$ M) emisyon bant maksimumu 570 nm'de belirlenmiştir. Aynı ortamda PyB konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-4}$ M'a çıkarıldığında emisyon bandının maksimumu 591 nm'ye kaydığı gözlemlendi. Ayrıca yüksek konsantrasyonlarda gözlenen bu emisyon bandında 591 nm'deki emisyon bandının yanı sıra 615 nm civarlarında bant maksimumuna sahip yeni bir floresans bandının oluştuğu dikkat çekmektedir. Bu şartlarda PyB için gözlenen iki omuzlu floresans bandı J-tipi bir agregasyonun varlığını göstermektedir. Elde edilen floresans spektrumlarının kıyaslanması neticesinde PyB'nin yüksek konsantrasyon değerinde elde edilen spektrumlarının daha geniş olduğu belirlenmiştir. Spektrum genişlemesi ve dalga boyu maksimumlarının değişmesi, ilgili sistemde bir agregasyon prosesinin gerçekleştiğini, bunun da değişen polarite ile ilgili olduğu anlaşılmıştır. PyY bileşiğinin de farklı ortamlarda floresans özelliği incelenmiştir. PyY'nin farklı ortamlarda 500 nm uyarma dalga boyunda alınan floresans

spektrumları dalga boyu maksimumuna göre normalize edilmiş halleriyle Şekil 4.4.9'da verilmiştir.



Şekil 4.4.9. PyY'nin LB filmde ve SA içeren kloroform ortamında farklı PyY konsantrasyonlarındaki floresans spektrumları ($\lambda_{ex}=500$ nm)

Şekil 4.4.9 dikkate alındığında, PyY için tek tabaka LB filminden alınan floresans spektrumunda belirgin bir emisyon bandı elde edilememiştir. Yaklaşık olarak 550 nm civarlarında zayıf bir emisyon bandının varlığından söz edilebilir. Daha fazla tabaka sayısına sahip LB filmlerden alınan floresans spektrumlarında ise 550 nm de oluşan bu floresans omuzunun kaybolduğu belirlenmiştir. Moleküler eksiton teorisine göre değerlendirdiğimiz ve absorpsiyon spektrumlarını incelerken H-tipi bir agregasyonun PyY'nin LB filmlerinde oluştuğu belirtilmişti. H-agregatların floresans özelliklerinin olmaması ve alınan tek veya çoklu LB filmlerden emisyon bandının elde edilememiş olması, PyY/SA LB filmlerinin hem tek tabakasında hem de çoklu tabakalarında PyY'nin H-agregat yapısının oluştuğunu göstermektedir. PyY'nin tek tabaka LB filmlerine ait floresans spektrumunda 550 nm civarlarında gözlenen bant oluşumu ortamda bulunan ve floresans yapabilme özelliğine sahip PyY'nin monomerlerinden ileri gelmektedir. Çözelti ortamında alınan floresans spektrumlarında ise $1,0 \times 10^{-6}$ M PyY

için dalga boyu maksimumu 563 nm'de olan floresans bandı elde edilmiştir. Aynı ortamda PyY konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-4}$ M'a kadar artırıldığında elde edilen floresans spektrumunun dalga boyu maksimumu 580 nm'ye kaymıştır. Emisyon dalga boyu maksimumundaki bu kayma PyB de olduğu gibi moleküler agregasyondan veya çözücü-çözünen etkileşmelerine bağlı olarak polarite etkisinden kaynaklanmaktadır.

Floresans spektrumlarından elde edilen sonuçlar ışığında, pyronin bileşiklerinin floresans özellikleri, konsantrasyon ve bulunduğu ortama bağlı olarak değişiklik gösterdiği anlaşılmıştır. Her iki bileşiğinin floresans bantları SA içeren kloroform çözeltilisinde konsantrasyon artışıyla kırmızıya kaydığı belirlenmiştir. Ayrıca her iki bileşiğin LB filmlerinden elde edilen sonuçlar bir yönüyle benzerdir. Yani LB filmlerden alınan floresans spektrumları için belirlenen bant maksimumları absorpsiyon spektrumlarından belirlenen bant maksimumları ile çok yakındır. PyB dikkate alındığında LB filmin absorpsiyon dalga boyu maksimumu 559 nm'de iken floresans bandının dalga boyu maksimumu 560 nm'de oluşmuştur. PyY'de ise absorpsiyon maksimumu 546 nm'de iken floresans maksimumu da bu dalga boyuna çok yakın olduğu belirlenmiştir (~550 nm). Burada PyY'nin LB filmine ait floresans spektrumundan dalga boyu maksimumunun rahatlıkla belirleneceği bir noktanın oluşmaması dikkate alınmalıdır. LB filmlerden alınan absorpsiyon ve floresans spektrumlarında gözlenen bu durum, LB sisteminde moleküllerin oldukça rijit bir çevreye sahip olmasının bir sonucu olarak izah edilebilir. Yonezawa ve grubu aynı yöntemle siyan (cyanine) dye bileşiklerinin J-agregat LB filmlerini hazırlanmış ve spektroskopik bulgular neticesinde LB filmlerin rezonans floresans özelliğe sahip olduğunu ifade etmişlerdir (Hada *et al.* 1985).

Bu sistemlerin floresans özelliklerini daha ileri boyutta incelemek amacıyla ilgili sistemlerin zamana bağlı floresans durulma spektrumları alınmıştır. Zamana bağlı floresans durulma spektrumları, sistemin üreticisi PTI tarafından sağlanan bilgisayar yazılım programı ile fit edilerek, floresans ömür değerleri hesaplanmıştır. Floresans ömürler sistemlerin floresans özellikleri hakkında bilgi veren önemli fotofiziksel bir parametre olmasından dolayı belirlenmesi gerekmektedir. Pyronin bileşiklerinin

kloroform, SA içeren kloroform ve LB filmlerinde hesaplanan floresans ömürleri Çizelge 4.4.1 de verilmiştir.

Çizelge 4.4.1. PyB ve PyY bileşiklerinin çeşitli ortamlarda ve farklı konsantrasyonlardaki floresans ömürleri

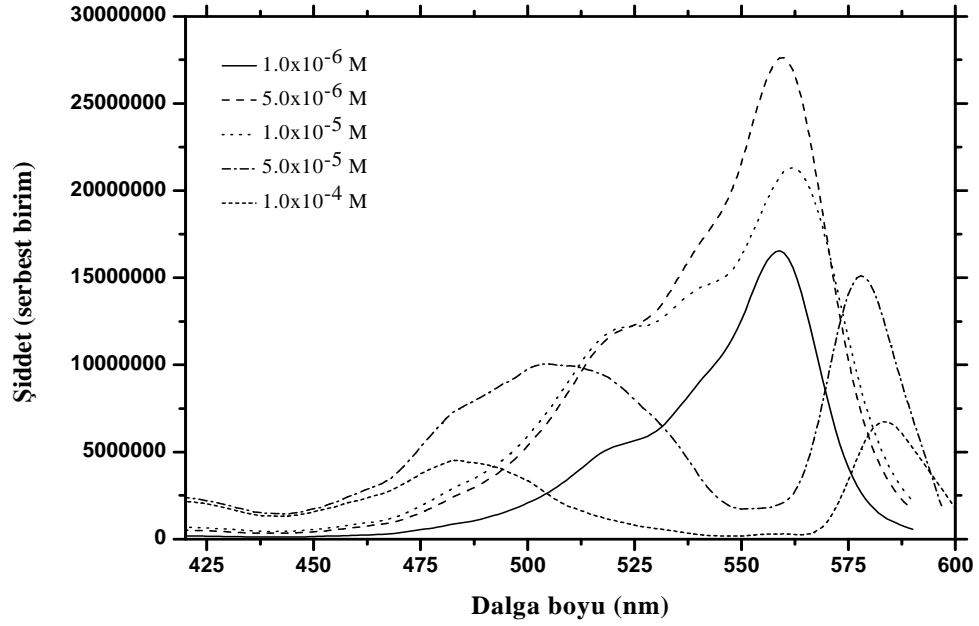
	Kloroform		SA+Kloroform	
	τ (ns)	χ^2	τ (ns)	χ^2
PyB ($1,0 \times 10^{-6}$ M)	2,68±0,01	1,01	2,72±0,03	0,92
PyB ($1,0 \times 10^{-4}$ M)	3,04±0,08	0,80	2,98±0,04	0,60
PyY ($1,0 \times 10^{-6}$ M)	2,90±0,03	0,74	2,96±0,02	0,80
PyY ($1,0 \times 10^{-4}$ M)	2,63±0,05	1,00	2,70±0,03	0,93
	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	χ^2	
PyB (tek tabaka LB film)	0,50±0,03	3,40±0,03	0,99	
PyY (tek tabaka LB film)	0,45±0,05	2,80±0,04	1,10	

Pyronin bileşiklerinin LB matrisinde, kloroform ve SA/kloroform sistemlerinde alınan floresans durulma spektrumları tek eksponansiyel, ve iki-eksponansiyel'e göre fit edilmiştir. χ^2 (χ^2) ve Durbin Watson istatistik verileri dikkate alınarak çözelti ortamında pyronin bileşiklerinin tek eksponansiyel olduğu, buna karşın LB matrisinde iki eksponansiyel olduğu belirlenmiştir. Çizelge 4.4.1'de pyronin bileşikleri için çözelti ortamında verilen sonuçlar dikkate alındığında, floresans ömürleri $1,0 \times 10^{-6}$ M konsantrasyonda PyB için SA içeren kloroform ortamında 2,72 ns olarak belirlenirken, saf kloroformda bu değer 2,68 ns olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerler, oktadesil sübtitüe gruplara sahip PyB için kloroform ortamında hesaplanan floresans ömrüne oldukça yakın olduğu anlaşılmıştır (Vuorimma *et al.* 1997). PyB konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-4}$ M'a çıkarıldığında elde edilen floresans ömrü saf kloroformda 3,04 ns iken SA içeren kloroformda 2,98 ns olarak hesaplanmıştır. PyB konsantrasyonunun artmasıyla floresans ömrünün artması bu konsantrasyon değerinde PyB moleküllerinin J-tipi bir agregasyon oluşumu içinde olduğunu ima etmektedir. Çünkü J-agregatların floresans ömrü monomerlerinkinden daha büyük olduğu

bilinmektedir. Bir sistemde agregasyonun olup olmadığını anlamının en iyi yolu, ilgili sistem için alınacak absorpsiyon spektrumlarının incelenmesidir. Fakat PyB'nin $1,0 \times 10^{-5}$ M'dan büyük konsantrasyon değerlerinde absorpsiyon spektrumları alınamamıştı. Bu nedenle $1,0 \times 10^{-4}$ M PyB konsantrasyon değerinde SA içeren ve saf kloroform içerisinde uyarma (excitation) spektrumları alınmıştır. Uyarma spektrumundan elde edilen sonuçlar monomere göre daha uzun dalga boylu bölgede yeni bir absorpsiyon bandının oluştuğunu göstermektedir (Şekil 4.4.10). Moleküler eksiton teorisi dikkate alınarak bu bandın J-agregat bandı olduğu anlaşılmıştır. Burada, düzeltilmiş uyarma spektrumlarının (corrected excitation spectra) absorpsiyon spektrumlarıyla aynı sonuçları verdiği dikkate alınmıştır (Lakowicz 1983; Valeur 2001). PyB için konsantrasyon artışıyla floresans ömrünün artması ve bu konsantrasyonda alınan emisyon spektrumunda iki floresans bandının oluşması bu sonucu desteklemektedir. PyY için floresans ömürler, $1,0 \times 10^{-6}$ M'lık konsantrasyonda saf kloroform içerisinde 2,90 ns olarak hesaplanırken, SA ilavesiyle bu değer 2,96 ns olarak belirlenmiştir. PyY konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-4}$ M'a çıkarıldığında saf kloroformda 2,63 ns ve SA içeren kloroformda ise 2,70 ns olarak hesaplanmıştır. Burada $1,0 \times 10^{-6}$ M'lık konsantrasyonda PyY'nin floresans ömrünün SA ilavesiyle azda olsa artması, SA'in bu konsantrasyonda kısmen oluşması beklenen PyY agregasyonunu engellemesiyle açıklanabilir. Ayrıca PyY konsantrasyonunun $1,0 \times 10^{-4}$ M'a kadar artırılmasıyla floresans ömrünün azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, PyY için bu sistemde konsantrasyona bağlı olarak alınan absorpsiyon spektrumlarında gözlenen ve konsantrasyon artışıyla band şiddeti artan H-tipi bir agregasyonun çözelti ortamında var olması ile açıklanabilir. Pyronin bileşiklerinin LB matriksinde floresans ömürleri de hesaplanmıştır. PyB'nin LB matriksinde alınan floresans ömürleri hızlı bileşen için 0,50 ns ve yavaş bileşen için 3,40 ns olarak hesaplanmıştır. Burada 3,40 ns olarak belirlenen daha uzun floresans ömrü, PyB monomerlerine ait iken, 0,50 ns olarak elde edilen değer ise PyB moleküllerinin farklı düzenlenmesinden kaynaklanan floresans ömrüdür (Acharya *et al.* 2002). Dikkat edilirse PyB'nin monomerik floresans ömrü bu bileşiğin bazı polielektrolitlerle hazırlanan monomerik filmlerinden elde edilen değere yakındır. LB filmlerde ise PyY'nin floresans ömrü ise hızlı bileşen için 0,45 ns ve yavaş bileşen için 2,80 ns olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu değerlerden 2,80 ns olarak hesaplanan floresans ömrü, PyY monomerlerine ait iken, 0,45 ns olarak hesaplanan floresans ömrü

ise SA'in COO⁻ grubuyla veya cam yüzeyiyle elektrostatik olarak etkileşen PyY moleküllerinden kaynaklandığı düşünülmektedir (Acharya *et al.* 2002). PyY için tek tabaka LB filmlerinden hesaplanan monomerik floresans ömürler, PyY moleküllerinin oldukça rijit bir ortamda bulunmasına rağmen düşük olması, LB matriksinde PyY'nin floresans özelliği olmayan H-agregat yapılarının oluşmasının bir sonucudur. Bu durumu floresans ve absorpsiyon spektrumları da doğrulamaktadır. PyY'nin polimerlerle yapılan çalışmaları dikkate alındığında monomerik filmlerde hesaplanan floresans ömürlerine göre düşük olduğu, aynı zamanda PyY'nin polimerlerle birlikte oluşturulan H-agregat filmlerinde hesaplanan monomerik floresans ömürlerine yakın olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu değer, PyY bileşiği için 1,0 mg/ml SA çözeltisi ortamında hesaplanan floresans ömürlerine yakın olduğu belirlenmiştir. Normalde PyY'nin PyB'de olduğu gibi monomerik floresans ömrünün LB filmlerde çözelti ortamına göre daha yüksek olması beklenirdi.

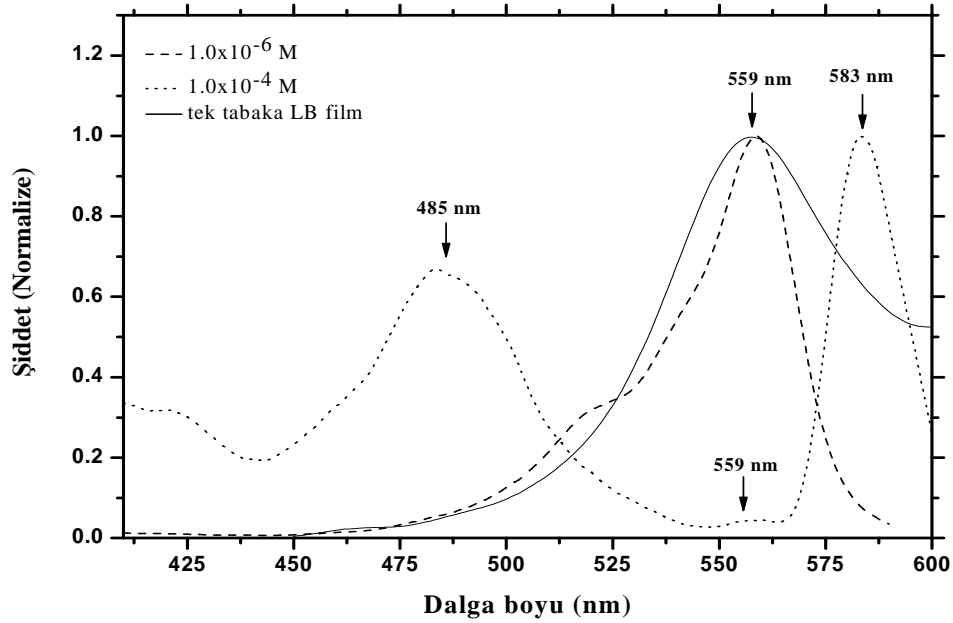
Pyronin bileşiklerinin SA içeren kloroform ortamında ve LB filmlerde hazırlanan tek tabaka LB filmleri için eksetasyon (excitation) çalışması yapılmıştır. Özellikle PyB'nin $1,0 \times 10^{-5}$ M'dan sonra absorpsiyon spektrumlarının alınamaması ve tek tabaka LB filmlerin sıvı ortamda alınan monomer absorpsiyon bantlarından geniş olması durumu bu şekilde değerlendirilmiştir. PyB'nin $1,0 \times 10^{-6}$ M'dan $1,0 \times 10^{-4}$ M'a kadar alınan eksetasyon spektrumları Şekil 4.4.10'da verilmiştir.



Şekil 4.4.10. PyB'nin SA içeren kloroform ortamında eksetasyon spektrumları

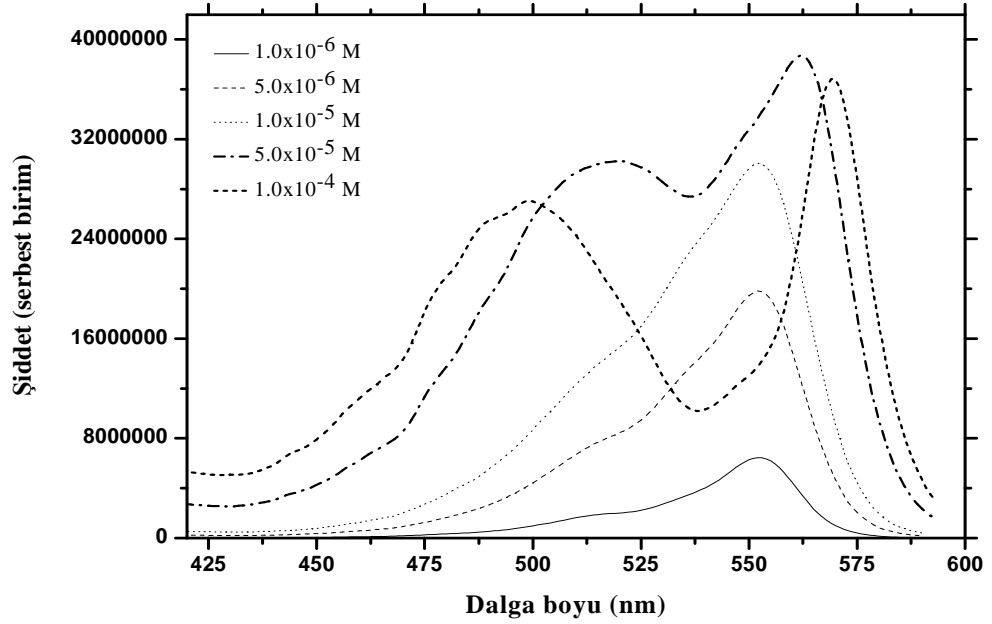
Burada $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-5}$ M arasında eksetasyon spektrumlarının aynı şartlarda alınan absorpsiyon spektrumları ile benzer olduğu belirlenmiştir. PyB'nin $1,0 \times 10^{-6}$ M konsantrasyonunda alınan eksetasyon spektrumlarında monomer bandının maksimumu 559 nm'de oluşmuştur. Eksetasyon spektrumunun, absorpsiyon spektrumu ile aynı olduğu belirlenmiştir. Konsantrasyon $5,0 \times 10^{-6}$ M'a çıkarıldığında alınan spektrumda sadece şiddetin değiştiği gözlenmiştir. Bu konsantrasyon değerinden sonra alınan spektrumlarda seyreltik şartlarda alınan spektrumlara göre spektral değişikliklerin olduğu anlaşılmıştır. Konsantrasyon değeri $1,0 \times 10^{-5}$ M olduğunda monomer bandının maksimumu 562 nm'ye kaymış olup, spektrum şekil bakımından seyreltik şartlardaki ile aynı kalmıştır. Bu değerden sonra alınan eksetasyon spektrumlarında spektral yarılmaların olduğu belirlenmiştir. PyB konsantrasyonu $5,0 \times 10^{-5}$ M olduğunda alınan eksetasyon spektrumunda, maksimumu 578 nm'de olan keskin bir band ve yaklaşık maksimumu 500 nm'de olan oldukça geniş bir eksetasyon bandı elde edilmiştir. PyB konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-4}$ M olduğunda alınan eksetasyon spektrumunda 559 nm'de zayıf bir band olmak üzere 485 nm'de ve 583 nm'de eksetasyon bantlarının olduğu belirlenmiştir. 583 nm gözlenen bu bandın PyB'nin SA içeren kloroform ortamında oluşmuş J-agregat bandı olduğu, emisyon spektrumları ve hesaplanan floresans ömrü değerinin değerlendirilmesi neticesinde belirlenmiştir. PyB'nin SA içeren kloroform

ortamında ve LB filmlerde meydana gelen spektral değişiklikler bu sistemlerde alınan eksetasyon spektrumlarının kıyaslanması ile daha iyi anlaşılmaktadır. PyB'nin SA içeren kloroform ortamında $1,0 \times 10^{-6}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M değerlerinde alınan eksetasyon spektrumu ile tek tabaka LB filmine ait eksetasyon spektrumu normalize olarak Şekil 4.4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.4.11. Farklı konsantrasyonlardaki PyB'nin SA içeren kloroform ortamında ve tek tabaka LB filminin normalize eksetasyon spektrumları

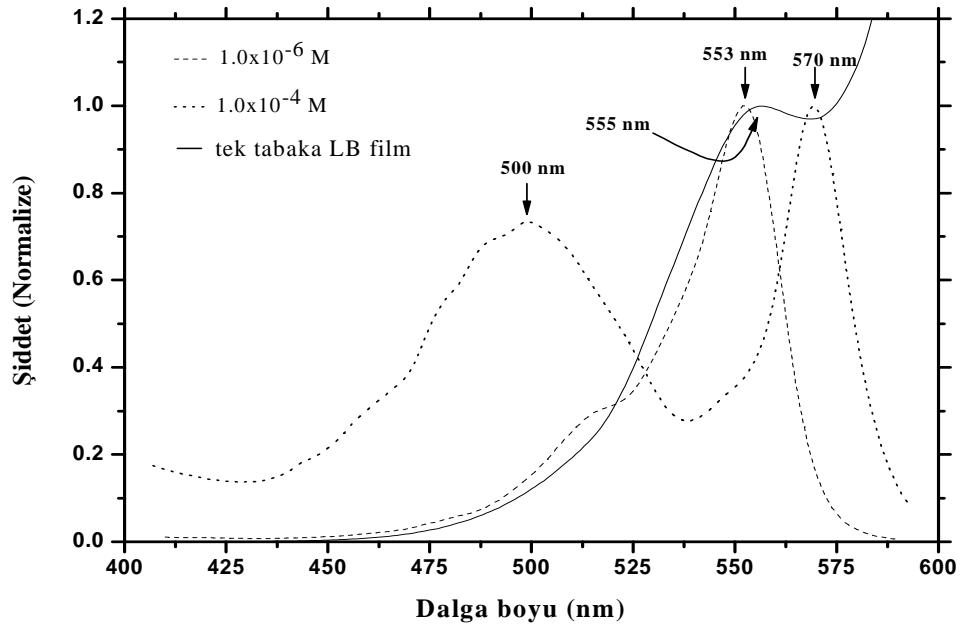
Şekil 4.4.11'de verilen normalize eksetasyon spektrumlarında, PyB'nin LB filminin eksetasyon spektrumu, seyreltik PyB'nin (monomerik halde) SA içeren kloroform ortamında alınan eksetasyon spektrumundan daha geniş olduğu belirlenmiştir. Ayrıca absorpsiyon spektrumu alınamayan PyB'nin yüksek konsantrasyonları için J-tipi bir agregasyonun olduğu, bu eksetasyon spektrumlarından anlaşılmıştır. PyB için yapılan eksetasyon çalışması, PyY'nin olduğu sistemler için de yapılmıştır. Aynı konsantrasyon değerlerinde PyY için alınan eksetasyon spektrumları Şekil 4.4.12'de verilmiştir.



Şekil 4.4.12. Farklı konsantrasyonlardaki PyY'nin SA içeren kloroform ortamında eksetasyon spektrumları

PyY'nin $1,0 \times 10^{-6}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M arasında alınan absorpsiyon spektrumlarında konsantrasyon artışıyla monomer bandına kıyasla daha kısa dalga boylu bölgede H-agregat bandının oluştuğu ve ayrıca seyreltik şartlara göre alınan absorpsiyon spektrumundan derişik şartlarda alınan absorpsiyon spektrumunun daha geniş olduğu belirlenmiştir. PyY konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-6}$ M'dan $1,0 \times 10^{-5}$ M'a değiştirilerek alınan eksetasyon spektrumlarında PyY'nin en düşük konsantrasyonu için bant maksimumu 553 nm 'de olan tek bir bandın (monomer) oluştuğu gözlenmiştir. Belirtilen aralıkta konsantrasyon artışıyla bu bandın şiddeti oldukça artmıştır. Bu şartlarda alınan absorpsiyon spektrumlarında monomer bandının maksimumu 553 nm 'de olduğu belirlenmiştir. PyY konsantrasyonu $5,0 \times 10^{-5}$ M olduğu durumda alınan eksetasyon spektrumunda bir yarılmının olduğu görülmüştür. Bu eksetasyon spektrumunda bant maksimumları 562 nm 'de ve 518 nm 'de olan iki bandın oluştuğu belirlenmiştir. Konsantrasyon $1,0 \times 10^{-4}$ M'a çıkarıldığında 570 nm 'de keskin bir bandın ve 500 nm 'de oldukça geniş bir bandın oluştuğu gözlenmiştir. 570 nm 'de gözlenen dar ve şiddetli eksetasyon bandının, PyY'nin J-agregat bandı olduğu, yaklaşık 500 nm 'de eksetasyon maksimumu oluşmuş geniş bandın ise H-agregat bandı olduğu alınan floresans spektrumlarından ve hesaplanan floresans ömürlerin değerlendirilmesinden

anlaşılmıştır. Bu şekilde PyY'nin hem floresan özellik taşıyan J-agregat yapısının oluşması hem de floresans özelliği olmayan H-agregat yapısının oluşması, sistemde "oblique" bir agregat yapının oluştuğunu göstermektedir. Çünkü yapılan floresans çalışmalarında yüksek PyY konsantrasyonlarında bile şiddetli floresans spektrumları edilmiştir. Ayrıca floresans ömürlerin monomerik çözeltilerin floresans ömrüne yakın olması bu sonucu desteklemektedir. PyY'nin floresans ömür değerlerinde meydana gelen bu azalma ortamda oluşan ve oldukça baskın olan H-agregat yapıların bulunmasından ileri geldiği belirlenmiştir. Ayrıca PyY için polielektrolitler ile birlikte hazırlanan filmlerinde yaklaşık bu bölgede H-agregat bandının oluştuğu belirlenmiştir. PyY için konsantrasyona bağlı ve LB filmine ait normalize eksetasyon spektrumları Şekil 4.4.13'de verilmiştir.



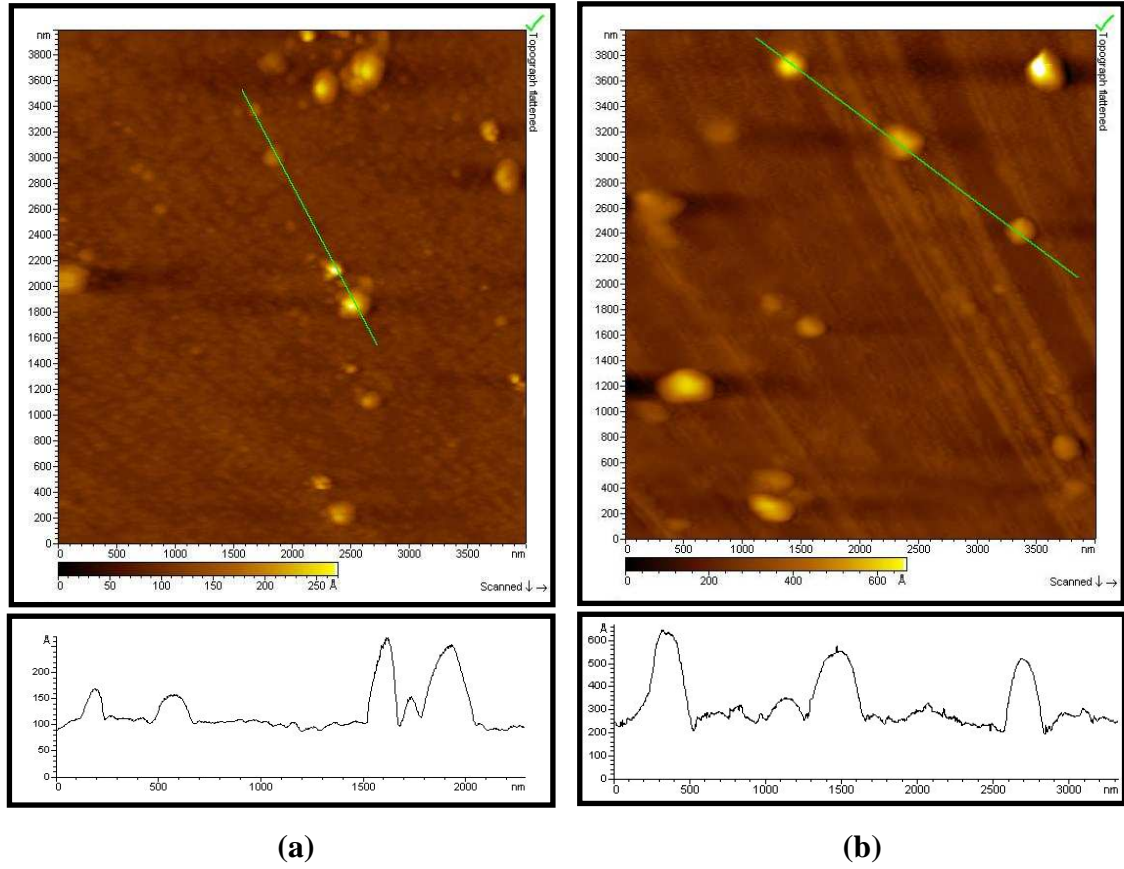
Şekil 4.4.13. Farklı konsantrasyonlardaki PyY'nin SA içeren kloroform ortamında ve tek tabaka LB filminin normalize eksetasyon spektrumları

Burada PyY'nin LB filminin eksetasyon spektrumu dikkate alındığında, PyY'nin SA içeren kloroformdaki monomere göre birkaç nanometre kırmızıya kadığı belirlenmiştir. LB film için alınan eksetasyon spektrumunda bant maksimumu net olmadığından bu durum çok açık değildir. Çözelti ortamında PyY'nin yüksek konsantrasyonda alınan

spektrumunun, LB filminin ve PyY'nin seyreltik konsantrasyonlarındaki spektrumuna göre çok farklı olduğu görülmektedir.

4.4.3 PyB ve PyY'nin Langmuir-Blodgett (LB) Filmlerinin AFM Görüntüleri

Hazırlanan LB filmlerin yüzey morfolojilerini belirlemek amacıyla AFM kullanıldı. Literatürlerde karışık LB filmlerin yüzey özelliklerinin incelenmesinde genellikle SEM (taramalı elektron mikroskobu) kullanılırken, bazı çalışmalarda AFM kullanılmıştır. Şekil 4.4.3.1.a'da Y-tipi PyB/SA tek tabaka karışık LB filminin ve Şekil 4.4.3.1.b'de Y-tipi PyY/SA tek tabaka LB filminin yüzey görüntüsü $4\ \mu\text{m} \times 4\ \mu\text{m}$ boyutlarda verilmiştir.



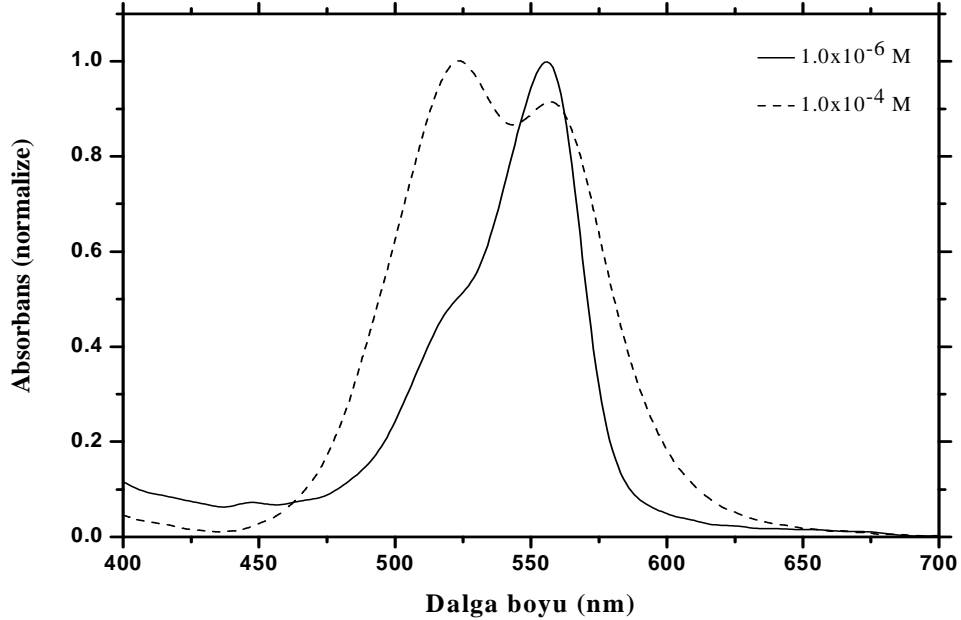
Şekil 4.4.3.1. Cam yüzeyinde hazırlanan Y-tipi tek tabaka LB filmlerin yüzey görüntüleri (a) PyB/SA (b) PyY/SA

Bu yüzey görüntüleri her iki bileşiğin de LB matriksinde agregasyona uğradığını göstermektedir. Şekil 4.4.3.1.a'da verilen PyB'ye ait yüzey görüntüsünde moleküllerin farklı boyutlarda (çapı 150-300 nm arasında) agregat kümeleri oluşturduğu belirlenmiştir. Oluşan bu agregat kümelerinde yer alan monomerlerin eksitonik yarılmalara neden olacak kadar güçlü dipol-dipol etkileşimi içerisinde olmadığı yapılan spektroskopik çalışmalar ışığında anlaşılmıştır. Şekil 4.4.3.1.b'de PyY için verilen görüntüde çok daha homojen bir agregat dağılımının olduğu ve oluşan kümelerin boyut olarak birbirine yakın olduğu görülmektedir. Yaklaşık olarak bu kümelerin çaplarının 200-250 nm arasında olduğu belirlenmiştir. PyB'de daha küçük boyutlu kümeleşmelerin olduğu ve homojen bir dağılımın olmadığı belirlenmiştir. Önceki bölümlerde bahsettiğimiz spektroskopik verilerden elde edilen sonuçlar ışığında, PyB ile hazırlanan tek tabaka LB filmde agregasyonun olduğu fakat etkileşimin çok fazla olmadığı, buna karşın PyY ile hazırlanan tek tabaka LB filmlerde agregasyonun daha yoğun olduğu alınan AFM görüntüleri ile desteklenmiştir. Ayrıca alınan AFM görüntüleri önceki bölümlerde LB filmlerle ilgili yapılan spektral değerlendirmeleri destekleyici bulgular içerdiği anlaşılmaktadır.

4.4.4. PyB/SA ve PyY/SA Karışımlarının SC Filmleri

Pyronin bileşiklerinin karışık LB filmlerinde, SA içeren kloroformda ve saf kloroformda fotofiziksel özellikleri belirlenen bu bileşiklerin, SA ile birlikte cam substrat yüzeyinde SC filmleri hazırlanarak fotofiziksel özellikleri absorpsiyon ve floresans spektroskopi teknikleriyle incelenmiştir. Bu amaçla belirli konsantrasyonlarda pyronin bileşiklerinin ve SA'nın kloroformda çözeltileri hazırlanmıştır. Hazırlanan bu çözeltilerden otomatik pipetle 50 µl alınarak, çapı 1,5 cm temiz disk şeklinde cam substrat üzerine damlatılarak, 3500 rpm'de 30 saniye kaplama yapılmıştır. Pyronin bileşiklerinin SC film yapıları hazırlanırken, kullanılan konsantrasyon değerleri $1,0 \times 10^{-6}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M olup SA'nın konsantrasyonu 1,0 mg/ml'dir. Bu bileşiklerin çözelti ortamındaki moleküler davranışları dikkate alındığında, bu konsantrasyonlarda pyronin bileşiklerinin optik özellikleri birbirinden oldukça farklı olduğu belirlenmiştir. PyB'nin

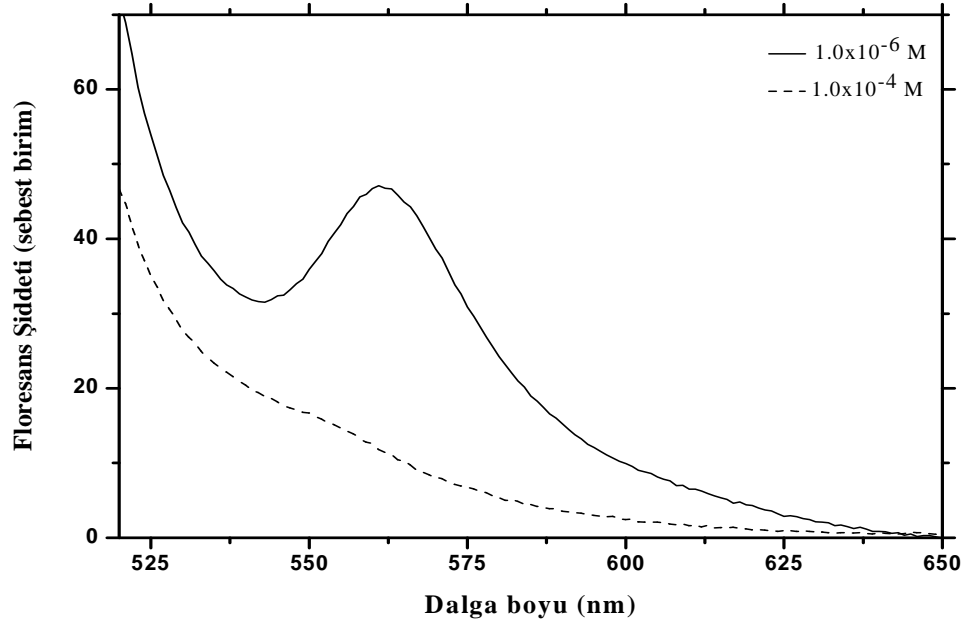
SA ile birlikte hazırlanan filmlerine ait absorpsiyon spektrumları Şekil 4.4.4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.4.4.1. PyB ($1,0 \times 10^{-6}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M)/SA SC filmlerine ait absorpsiyon spektrumları

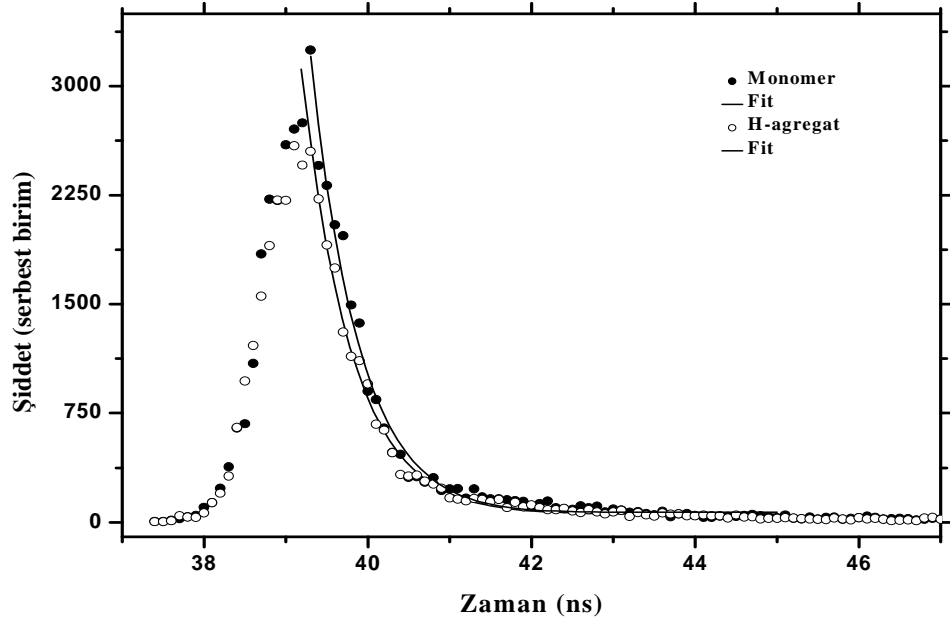
Şekil 4.4.4.1'de verilen PyB'nin $1,0 \times 10^{-6}$ M konsantrasyonunda hazırlanan filme ait absorpsiyon spektrumu dikkate alındığında, absorpsiyon maksimumu 557 nm'de olan tek bandın oluştuğu belirlenmiştir. Bu absorpsiyon bandı PyB'nin monomer bandıdır. Aynı konsantrasyon değerinde PyB'nin monomer bandı SA içeren kloroform çözeltisinde ve LB matrisinde 559 nm'de oluştuğu belirlenmiştir. Dalga boyunun 2 nm değişmesi, PyB moleküllerinin farklı çevreye sahip olmasından kaynaklanan bir durumdur. Hazırlanan filmlerde PyB konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-4}$ M'a çıkarıldığında alınan absorpsiyon spektrumlarında iki bant maksimumuna sahip bir absorpsiyon spektrumunun oluştuğu belirlenmiştir. Bu spektrumda yer alan absorpsiyon maksimumları 557 ve 524 nm'de oluşmuştur. Monomer bandına göre daha kısa dalga boylu bölgede 524 nm'de yer alan absorpsiyon bandı, PyB'nin H-agregat bandı olduğu tahmin edilmektedir. Bu bandın H-agregat bandı olup olmadığı ve nasıl bir floresans özelliğe sahip olduğu floresans çalışması ile belirlenmiştir. Şekil 4.4.4.1'de absorpsiyon

spektrumları verilen filmlerin uyarma dalga boyu 500 nm’de kaydedilen floresans spektrumları Şekil 4.4.4.2’de verilmiştir.



Şekil 4.4.4.2. PyB ($1,0 \times 10^{-6}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M)/SA SC filmlerine ait floresans spektrumları ($\lambda_{ex}=500$ nm)

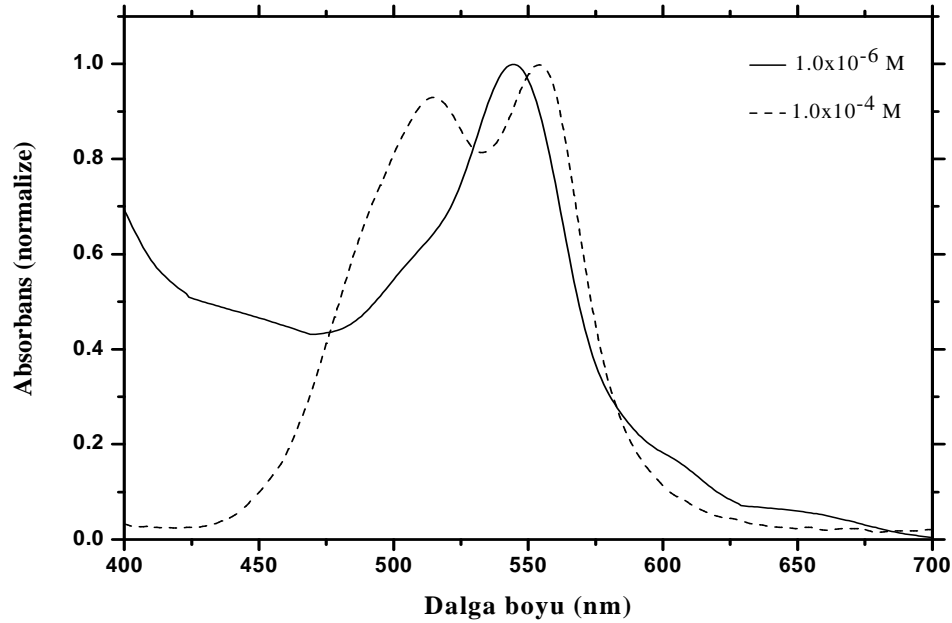
Oda şartlarında kaydedilen bu floresans spektrumlarında $1,0 \times 10^{-6}$ M PyB konsantrasyonunda hazırlanan monomerik filmde elde edilen floresans bandının maksimumu 562 nm’de oluşmuştur. PyB konsantrasyonunun $1,0 \times 10^{-4}$ M olduğu filmin floresans bandı dikkate alındığında, emisyon şiddetinin çok düşük olduğu anlaşılmıştır. Bu durum konsantrasyona bağlı olarak katı yüzeyde oluşan H-agregat yapının bir sonucudur. Elde edilen bu sonuçlardan, PyB/SA filminin absorpsiyon spektrumlarında 524 nm’de oluşan absorpsiyon bandının PyB’nin H-agregat bandı olduğu kesinleşmiştir. Floresans özelliğe sahip olmayan bu agregat yapıların moleküllerin uyarılmış seviyede kalma süresi olarak bilinen floresans ömür değerlerindeki etkileyecektir. Bu değer 500 nm uyarma ve 562 nm emisyon dalga boyunda alınan floresans durulma spektrumlarından hesaplanmıştır. PyB’nin monomer ve agregat yapıyı ihtiva eden filmlerinin floresans durulma spektrumları Şekil 4.4.4.3’de verilmiştir.



Şekil 4.4.4.3. PyB'nin monomer ve H-agregat yapılarına ait floresans durulma spektrumları

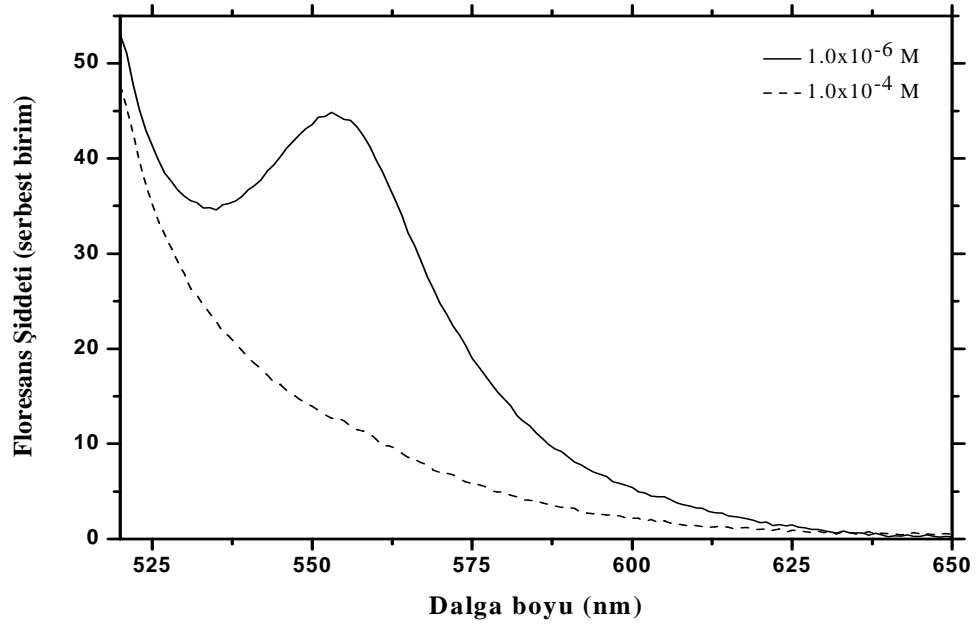
Şekil 4.4.4.3'de verilen floresans durulma spektrumları hem tek eksponansiyeye hem de iki eksponansiyeye göre analiz edilmiştir. Elde edilen istatistik verilerden bu floresans durulma spektrumlarının iki eksponansiyeye göre fit edilebileceği sonucu oluşmuştur. Monomerik PyB/SA filminlerinden floresans ömürleri hızlı bileşen için $\tau_1=0,64\pm0,03$ ns ($\chi^2=0,93$) ve yavaş bileşen için $\tau_2=3,25\pm0,11$ ns ($\chi^2=0,93$) olarak hesaplanmıştır. Burada 3,25 ns olarak elde edilen ve diğerine göre daha uzun floresans ömüre sahip bu değer PyB/SA sisteminde yer alan PyB monomerlerine ait olduğu belirlenmiştir. PyB monomerlerinin floresans ömrüne göre daha kısa olan 0,64 ns'lik değer ise SA veya katı yüzeyle etkileşen bir başka deyişle farklı bir yönelime sahip PyB moleküllerine ait olduğu anlaşılmıştır. H-agregat yapının daha baskın bir şekilde bulunduğu filmin floresans durulma spektrumunun analizinden elde edilen sonuçlara göre hesaplanan floresans ömürler, hızlı bileşen için $\tau_1=0,53\pm0,05$ ns ($\chi^2=1,17$) ve yavaş bileşen için $\tau_2=2,40\pm0,08$ ns ($\chi^2=1,17$) olarak elde edilmiştir. Bu filmde PyB monomerlerine ait floresans ömrü 2,40 ns olarak ölçülmüş olup, monomerik filmde elde edilen değere göre (3,25 ns) azaldığı belirlenmiştir. PyB monomerinin floresans ömürlerinin H-agregat filmlerde monomerik filmlere kıyasla azalması floresans özelliği olmayan H-

agregatlardan kaynaklandığı belirlenmiştir. PyB için kullanılan konsantrasyon değerlerinde PyY/SA karışımı için SC filmleri hazırlanmıştır. $1,0 \times 10^{-6}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M PyY/SA filmlerine ait absorpsiyon spektrumları Şekil 4.4.4.4’de verilmiştir.



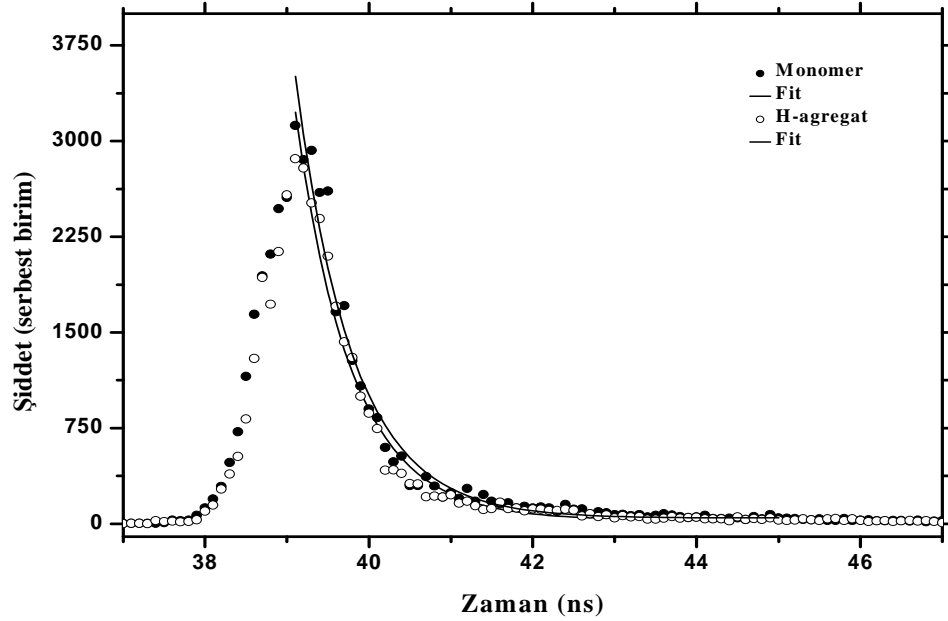
Şekil 4.4.4.4. PyY ($1,0 \times 10^{-6}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M)/SA SC filmlerine ait absorpsiyon spektrumları

Seyreltik PyY konsantrasyonlarında hazırlanan filme ait absorpsiyon spektrumu dikkate alındığında, absorpsiyon bant maksimumu yaklaşık 544 nm’de olan PyY’nin monomerlerine ait tek bir bandın oluştuğu belirlenmiştir. PyY konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-4}$ M’a çıkarıldığında absorpsiyon spektrumunda iki absorpsiyon bandı oluşmuştur. Bu bantların absorpsiyon maksimumları 554 nm’de ve 515 nm’de yer almaktadır. Bu şartlarda PyY’nin monomer bandı yaklaşık 10 nm kırmızıya kaymıştır. Bu spektral kayma pyronin konsantrasyonunun artmasının bir sonucu olarak oluşan agregasyondan meydana gelmektedir. 515 nm’de gözlenen absorpsiyon bandı PyY’nin bu şartlar altında H-agregat bandını temsil etmektedir. Filmlerde oluşan H-agregat yapının doğrulanması floresans spektrumlarıyla yapılmıştır. Bu maksatla 500 nm uyarma dalga boyunda bu filmlerin floresans spektrumları kaydedildi (Şekil 4.4.4.5).



Şekil 4.4.4.5. PyY ($1,0 \times 10^{-6}$ M ve $1,0 \times 10^{-4}$ M)/SA SC filmlerine ait floresans spektrumları ($\lambda_{ex}=500$ nm)

Şekil 4.4.4.5’de verilen floresans spektrumları dikkate alındığında, PyY’nin PyB ile benzer davranış içinde olduğu anlaşılmıştır. Seyreltik PyY’nin floresans spektrumlarında emisyon maksimumu 554 nm’de olan floresans bandı elde edilmiştir. PyY’nin konsantrasyonunun artırılması bu floresans bandının kuençleşmesine neden olmuştur. Absorpsiyon spektrumunda 515 nm’de maksimum absorbanza sahip H-agregat bandının, floresans şiddetinde meydana gelen bu kuençleşmeden sorumlu olduğu belirlenmiştir. Pyronin bileşiklerinin gerek sıvı ortamda gerekse katı yüzeylerde değişik moleküler davranışlar içerisinde olduğu sonucu ortaya çıkmıştır. Farklı iki konsantrasyonda hazırlanan filmlerin, hem absorpsiyon hem de floresans spektrumlarının farklı olduğu belirlenmiştir. Yüksek PyY konsantrasyonlarında hazırlanan filmlerde floresans özelliği olmayan yapıların oluşması, floresans özelliğe sahip türlerin floresans ömürlerinde azalmaya neden olacaktır. Bu değerler, PyY/SA SC filmlerinden zamana bağlı olarak alınan floresans durulma spektrumlarının fit edilmesiyle hesaplanmıştır (Şekil 4.4.4.6).



Şekil 4.4.4.6. PyB'nin monomer ve H-agregat yapılarına ait floresans durulma spektrumları

PyY/SA filmlerinden, uyarma dalga boyu 500 nm'de ve emisyon dalga boyu 555 nm'de alınan floresans durulma spektrumları, PyB/SA sisteminde olduğu gibi uygun istatistik parametreler dikkate alınarak iki eksponansiyale göre fit edilmiştir. Monomerik filmde elde edilen floresans durulma spektrumundan floresans ömürler, hızlı bileşen için $\tau_1=0,67\pm0,02$ ns ($\chi^2=1,12$) ve yavaş bileşen için $\tau_2=2,80\pm0,09$ ns ($\chi^2=1,12$) olarak hesaplanmıştır. Burada elde edilen 2,80 ns'lik değer PyY/SA sisteminde bulunan PyY monomerlerinden kaynaklandığı belirlenmiştir. Daha kısa floresans ömüre sahip diğer bileşen, çevresiyle farklı etkileşim içinde bulunan PyY molekülerinden kaynaklandığı anlaşılmıştır. H-agregat filmine ait floresans durulma spektrumunun analizi sonucunda floresans ömürler, hızlı bileşen için $\tau_1=0,44\pm0,05$ ns ($\chi^2=0,69$) ve yavaş bileşen için $\tau_2=2,18\pm0,07$ ns ($\chi^2=0,69$) olarak hesaplanmıştır. Burada 2,18 ns olarak hesaplanan floresans ömrü, PyY'nin monomerik filminden hesaplanan değerden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum ortamda oluşan ve floresans kuencleşmesine neden olan H-agregat yapıdan kaynaklandığı açıkça görülmektedir. Dikkat edilecek olursa, PyY/SA monomerik filmde elde edilen floresans ömrünün, PyY'nin diğer monomerik filmlerinden elde edilen floresans ömründen daha küçük olduğu anlaşılmaktadır. Bu

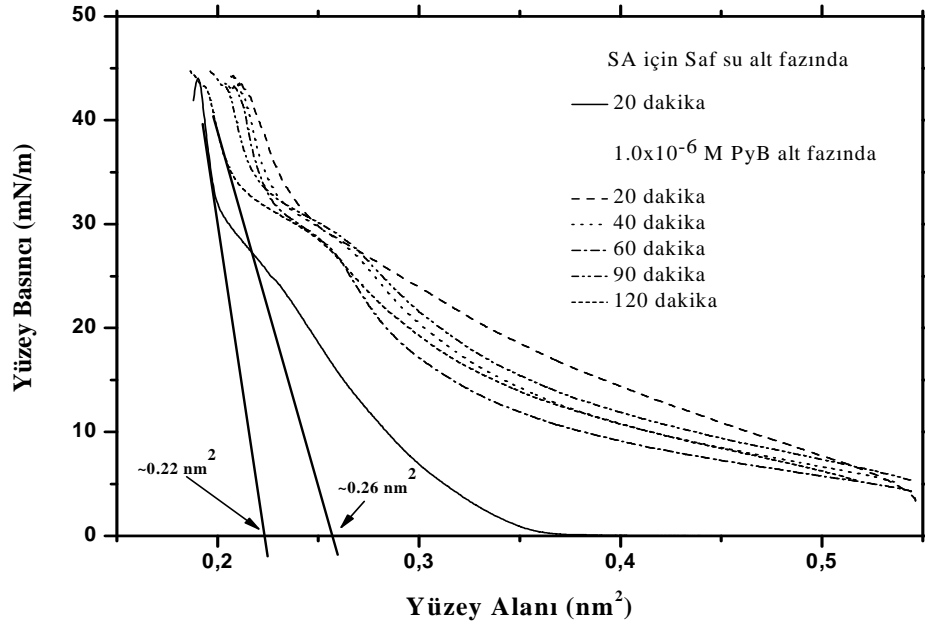
durum yine monomerik filmlerde bile oluşan floresans özelliği olmayan türlerin varlığından kaynaklandığı sonucuna varılmıştır.

4.4.5 PyB ve PyY Bileşiklerinin Alt Fazdan Stearik Asit (SA) Tek Tabaka LB Filmine Adsorpsiyonu

Uzun hidrofobik süstitüe yan gruplara sahip olmayan moleküller (özellikle dye bileşikleri), alt fazdan hava-su ara yüzeyinde oluşan tek tabaka filme (floating monolayer) adsorpsiyonu sonucu bu moleküllerin LB filmleri oluşturulabilir (Lehmann 1992). Bu şekilde hazırlanan LB filmler moleküler elektronik cihazların üretilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır (Ray and Nakahara 2002). LB filmler hazırlamada farklı yüke sahip moleküller arasında oluşan elektrostatik etkileşim, molekülün çözelti ortamına göre tek tabaka LB filmde farklı bir yönelime sahip olmasına neden olmaktadır (Ahuja *et al.* 1993; Prieto *et al.* 1996). Bu şekildeki iyonik etkileşimler, adsorbatla adsorbent arasında güçlü çekim kuvvetlerinin oluşmasından dolayı bir adsorpsiyon prosesi gerçekleşir (Takahashi *et. al* 1992 ve 1996). Elektrolitlerin katı-sıvı ara yüzeylerden adsorpsiyonu çoğu teknolojik proses için önemli bir adım olarak kabul edilmiştir (Fujimato and Petri 2001; Souto *et al.* 1994). Bu yöntemle hazırlanan LB filmlerde alt fazın bileşiminin değişmesi, amfifilik molekülün oluşturacağı tek tabakanın değişmesine neden olacaktır (Liu *et al.* 1996; Vranken *et al.* 2002; Martin *et al.* 2006; Takahashi *et al.* 2000). Bunun yanı sıra amfifilik moleküllerin sahip olduğu yüklerin (+ veya -) etkisiyle, alt fazda bulunan karşıt yüklü molekülün hava-su arayüzeyine yakın noktalarda düzenlenmesine veya fazlar arası geçişe neden olabilmektedir (Kawaguchi *et al.* 1998). Bu nedenlerden dolayı, alt faz bağlı olarak amfifilik moleküllerin yüzey basıncı-alan izotermelerinde değişeceği belirtilmiştir (Martin *et al.*, 2006). Ayrıca alt fazın pH'ın değişmesi, elde edilecek yüzey izotermi etkileyecektir (Takahashi *et al.* 1998; 2000).

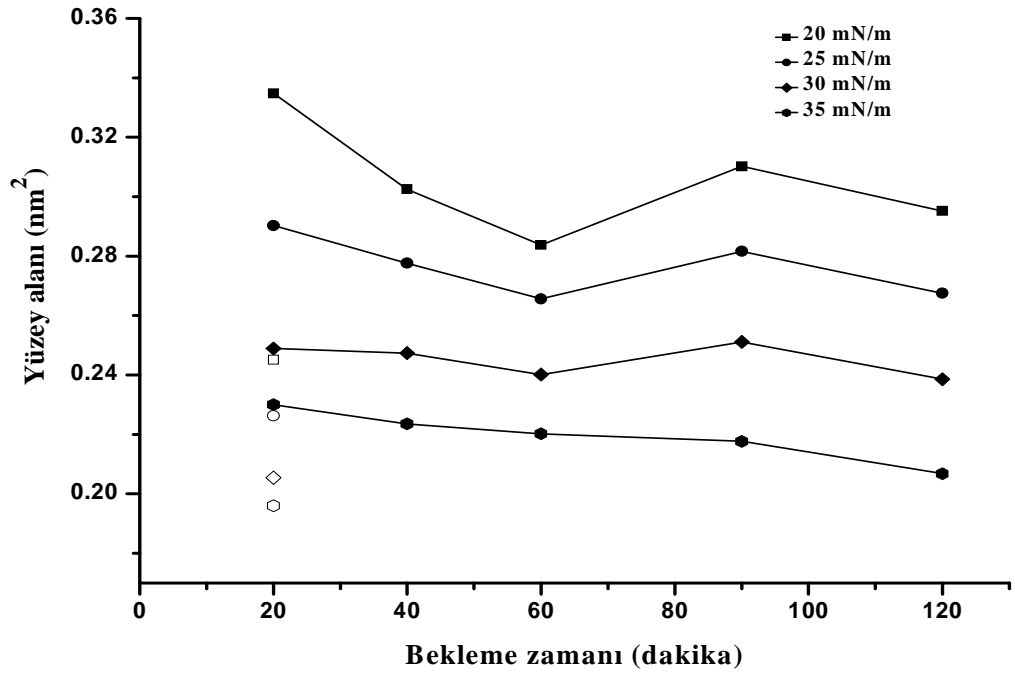
Çalışmanın bu kısmında suda çözünebilen pyronin bileşiklerinin alt fazdan, SA tek tabaka LB film yüzeyine adsorpsiyonu ile LB filmlerin hazırlanması ve pyronin bileşiklerinin bu filmlerde moleküler davranışının, adsorpsiyon ve floresans

spektroskopi tekniğiyle karakterizasyonundan oluşmaktadır. Katyonik tabiata sahip pyronin bileşiklerinin, su içerisinde iyonlaştığında, negatif yüke sahip olan SA (COO^-) molekülleri arasında oluşacak elektrostatik etkileşimler neticesinde tek tabaka film yüzeyine adsorpsiyonu gerçekleşecektir. Bir başka ihtimal ise, su alt fazında oluşabilecek suda çözünmeyen pyronin agregat yapılarının alt fazdan SA tabakasına geçmesi şeklinde LB filmler hazırlanabilir. Bu durum pyronin bileşiklerinin alt fazdaki konsantrasyonu değiştirilerek elimine edilebilir. Pyronin bileşiklerinin su içerisinde $1,0 \times 10^{-5}$ M'dan düşük konsantrasyonlarda agregasyona uğramadığı belirtilmiştir (Meral 2004). Belirtilenler ışığında pyronin bileşiklerinin LB filmleri, $1,0 \times 10^{-6}$ M konsantrasyonda pyronin bileşiklerini içeren alt faz yüzeyinde hazırlanan SA tabakasına pyronin bileşiklerinin adsorplanmasıyla oluşturulmuştur. Bu şekilde yapılan çalışmalar sonucunda, SA tabakası için saf su alt fazında ve pyronin içeren alt fazda alınan yüzey basıncı-alan (π -A) izotermelerinin bir birinden farklı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu etkileşimin zamana bağlı olarak nasıl değiştiğini belirlemek amacıyla, pyronin+su alt fazı yüzeyinde SA'ın filmleri 20, 40, 60, 90 ve 120 dakika beklendikten sonra oluşturulmuştur. Bu işlemin ardında hazırlanan filmler hidrofobik ve hidrofilik cam yüzeyine transfer edilmiştir. Öncelikle yukarıda belirtilen çalışma PyB için yapıldı. PyB'nin $1,0 \times 10^{-6}$ M sulu çözeltisi alt faz olarak kullanılmıştır. PyB çözeltisi LB film sistemine ait su havuzuna dolduruldu ve gerekli temizleme işlemleri yapıldıktan sonra 50 μ l saf SA (1,0 mg/ml) hava/PyB+su ara yüzeyine yayıldı ve sonra belirtilen zamanlar beklenecek yüzey izotermeleri çekildi. Bu durum yukarıda belirtilen bütün zamanlar için ayrı ayrı yapıldı ve alınan yüzey basıncı-alan izotermeleri kaydedildi. PyB alt fazında farklı bekleme sürelerinde alınan izotermeler Şekil 4.4.5.1'de verilmiştir.



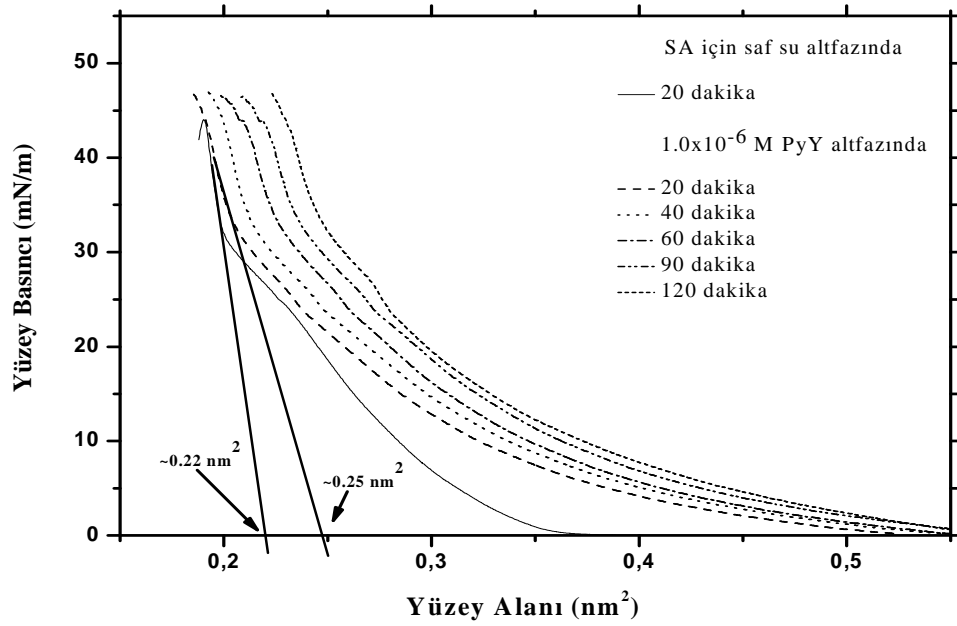
Şekil 4.4.5.1. SA'in $1,0 \times 10^{-6}$ M PyB içeren deiyonize su alt fazında zamana bağlı alınmış yüzey basıncı-alan (π -A) izotermeleri

PyB/su alt fazından alınan SA'e ait izotermelerin, deiyonize saf su ortamında alınan yüzey izotermelerinden farklı olduğu görülmektedir. Genel olarak tek tabaka filmdeki her bir SA molekülü için hesaplanan limit (spesifik) alanın, PyB içeren alt fazda arttığı belirlenmiştir. Saf suda $0,22 \text{ nm}^2$ olarak hesaplanan bu değer, PyB içeren saf su alt fazında yaklaşık $0,26 \text{ nm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Gözlenen bu durum, alt fazda bulunan PyB moleküllerinin SA moleküllerinin arasına girdiğini veya alt fazda bulunan PyB moleküllerinin SA molekülleri ile elektrostatik etkileşmelerde bulunmasından kaynaklanmaktadır. Verilen izotermeler dikkatle incelendiğinde, yüzey basıncının 30 mN/m 'den düşük olduğu durumlarda, bekleme zamanıyla elde edilen yüzey alanı arasında doğrusal ilişkinin olmadığı, fakat daha yüksek yüzey basınçlarında (SA katı fazının oluştuğu anda) yüzey alanının zamanla azaldığı belirlenmiştir. Bu durum, SA molekülleri arasına yerleşmiş olan PyB moleküllerinin, SA tek tabaka filminin sıkıştırılması ile yerlerinden çıkarak, alt faza geçmesiyle açıklanabilir. Bu davranış, belirli yüzey basınçlarında elde edilen yüzey alanlarının bekleme süresine karşı grafik edilmesiyle daha iyi belirlenebilir. PyB için bu durum Şekil 4.4.5.2'de verilmiştir. Karışık LB film çalışmalarında olduğu gibi burada da tercih edilen yüzey basınçları 20 , 25 , 30 ve 35 mN/m dir.



Şekil 4.4.5.2. SA'in yüzey alanının $1,0 \times 10^{-6}$ M PyB içeren deiyonize saf su alt fazında zamana bağlı değişimi

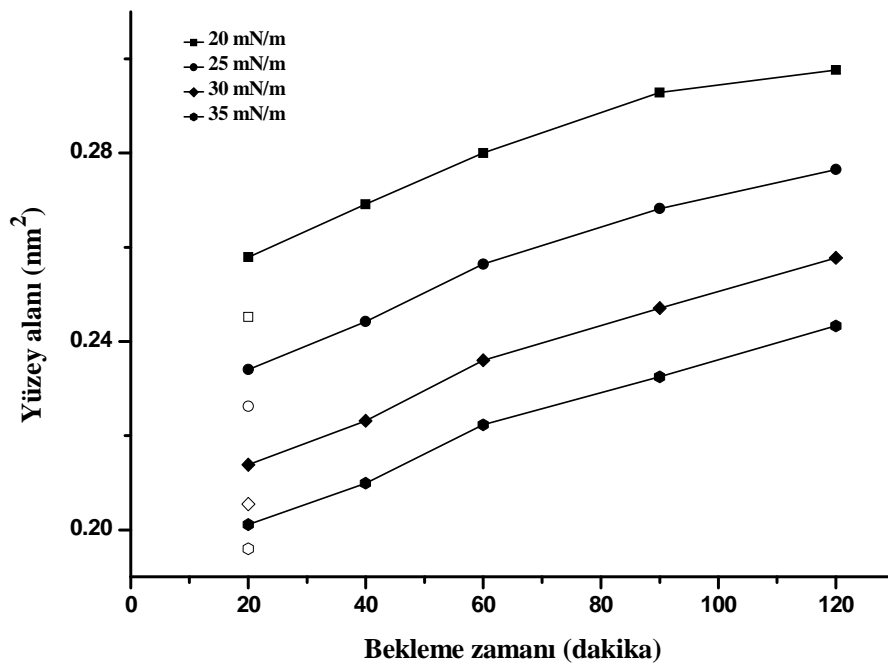
Şekil 4.4.4.2 dikkate alındığında, PyB içeren alt faz yüzeyinde SA molekülü için bütün yüzey basınçlarında elde edilen limit yüzey alanı, SA için saf su alt fazında aynı yüzey basınçlarında elde edilen yüzey alanından daha büyük olduğu anlaşılmıştır. Grafikte içleri boş olarak verilen kutucuklar, içleri dolu olarak verilen kutucuklarla aynı yüzey basıncında fakat saf su alt fazında SA tabakası için elde edilen yüzey alanlarını göstermektedir. Bekleme süresine bağlı olarak 20, 25 ve 30 mN/m yüzey basınçlarında elde edilen yüzey alanlarında belirli bir düzen oluşmadığı belirlenmiştir. Sıfır yüzey basıncına ekstrapolasyonla belirlenen limit alanındaki değişim, çok fazla olmamıştır. Yüzey basıncının 35 mN/m olduğu durumda ise bekleme zamanına bağlı olarak elde edilen yüzey alanının zamana bağlı olarak azaldığı gözlenmiştir. Bu durum, SA molekülleri arasında yer alan PyB moleküllerinin filmin sıkıştırılmasıyla alt faza geçtiğini göstermektedir. Aynı şartlarda $1,0 \times 10^{-6}$ M PyY içeren alt faz yüzeyinde SA için izoterm çalışması yapılmıştır. PyY alt fazı yüzeyinde mikro şırınga yardımıyla 50 μ l saf SA yayılarak yüzey basıncı-alan izotermi zamana bağlı olarak kaydedilmiştir. Bu şartlar altında SA film tabakası için alınan π -A izotermi Şekil 4.4.5.3'de verilmiştir.



Şekil 4.4.5.3. SA'in $1,0 \times 10^{-6}$ M PyY içeren deiyonize su alt fazında zamana bağlı alınmış yüzey basıncı-alan (π -A) izotermi

Şekil 4.4.4.3 dikkate alındığında, PyY'nin bulunduğu alt fazdan, SA için elde edilen π -A izotermi, alt fazın saf su olduğu durumda alınan π -A izoterminden farklı olduğu görülmüştür. Bu farklılığın alt fazın içeriğinin değişmesinden kaynaklanmaktadır. Saf su alt fazında SA için hesaplanan yüzey alanı $0,22 \text{ nm}^2$ iken PyY içeren alt fazda bu değer $0,25 \text{ nm}^2$ olarak hesaplanmıştır. Hem PyB için hem de PyY için alınan π -A izoterminden düşük basınçlarda gözlenen "sıvı faz" bölgesinin yüzey basıncının, SA'in saf su alt fazında gözlenen yüzey basıncından daha büyük olduğu gözlenmiştir. Bu durum pyronin moleküllerinin SA molekülleriyle iyonik etkileşmeler neticesinde gerçekleşen adsorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca hava-su ara yüzeyinde SA için alınan yüzey izotermi sıvı, katı ve gaz fazı belirgin bir şekilde gözlenirken, bu fazların pyronin bileşiklerinin bulunduğu alt fazda çok belirgin olmadığı anlaşılmıştır. Bekleme zamanına bağlı olarak alınan izotermde, zamanın artışıyla elde edilen yüzey alanının daha da genişlediği belirlenmiştir. Bu durum PyY moleküllerinin SA zincirleri arasına girdiğini göstermektedir. Ayrıca izotermde "sıvı fazın" basıncının zamanla lineer bir şekilde artması, tek tabaka LB film yüzeyine adsorplanan PyY moleküllerinin sayısının arttığını göstermektedir. Çünkü bekleme zamanına bağlı

olarak tek SA molekülü için elde edilen limit alanın, bekleme zamanına bağlı olarak doğru orantılı bir şekilde artmıştır. Bu durumu daha iyi bir şekilde görebilmek amacıyla, belirli yüzey basıncı değerlerinde elde edilen yüzey alanlarıyla bekleme zamanı arasında bir grafik çizilmiştir. PyY içeren alt fazda SA'ın tek tabaka filmi için belli yüzey basınçlarında elde edilen yüzey alanlarının bekleme zamanına karşı çizilen grafiği Şekil 4.4.5.4'de verilmiştir.

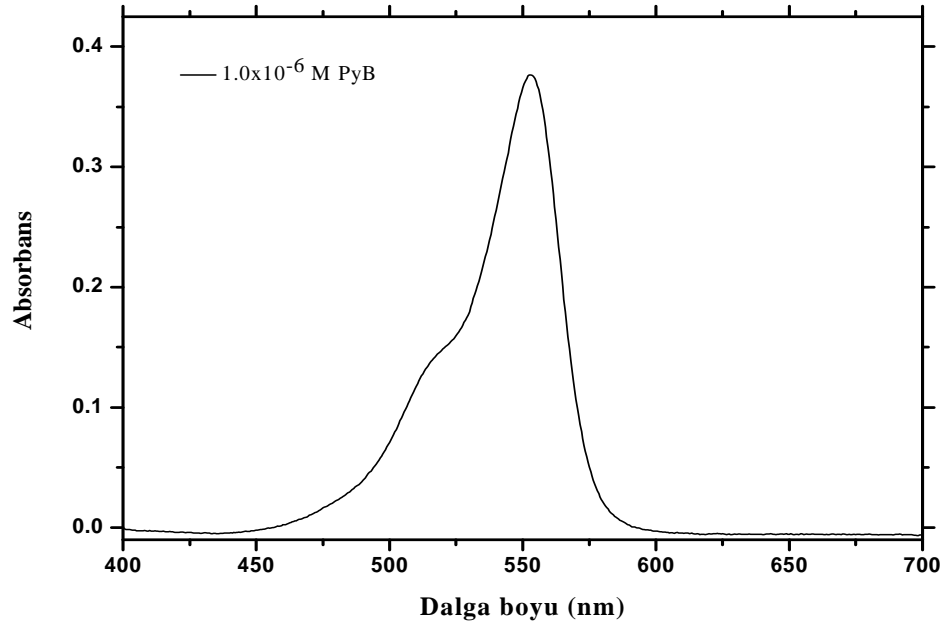


Şekil 4.4.5.4. SA'ın yüzey alanının $1,0 \times 10^{-6}$ M PyY içeren deiyonize su alt fazında zamana bağlı değişimi

Şekil 4.4.5.4 dikkate alındığında, bütün yüzey basınçlarında elde edilen limit yüzey alanları, zamana bağlı olarak doğrusal bir şekilde artmıştır. Bu sonuçlar PyY moleküllerinin zamana bağlı olarak, SA film tabakasının yüzeyinde veya içerisinde yer alan miktarının arttığını göstermektedir. Elde edilen bu sonuçlardan, amfifilik moleküllerin saf suya göre değişik bileşimde olan alt fazlardan elde edilen yüzey alanlarının daha büyük olduğu anlaşılmıştır. Vranken ve grubu, amfifilik DODAB (dioktadesildimetilaminyum bromür) molekülünün saf su ve $1,0 \times 10^{-6}$ M THIATS (3,3'-disülfopropil-5,5'-dikloro-9-etil karbosiyanin) dye bileşiği içeren saf su alt fazında yüzey izotermi çekilmiş ve DODAB bileşiğinin yüzey izoterminden spesifik yüzey

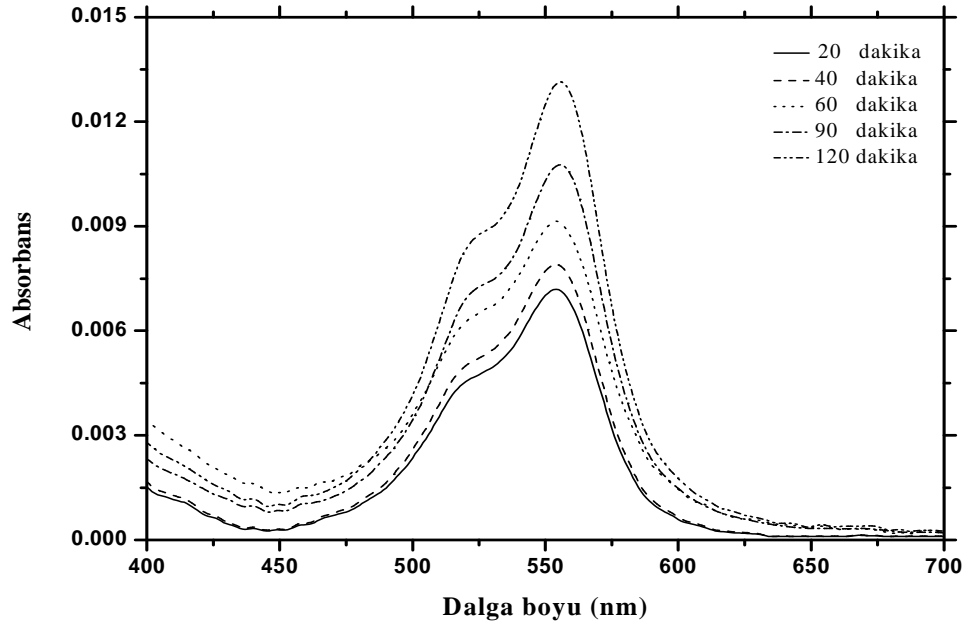
alanını saf su ortamında ve THIATS'ın sulu çözeltisinin bulunduğu alt fazda sırasıyla 132 ve 195 Å² olarak belirlemiştir. Bunun alt fazda yer alan dye moleküllerinin amfifilik molekül vasıtasıyla belirli şekillerde yönlendirilmesine ve amfifilik moleküllere adsorpsiyonu sonucu olduğu ifade edilmiştir (Vranken *et al.* 2002). Yapılan başka bir çalışmada ise, Nakahara ve grubu amfifilik karbosiyanin (thiacarbocyanine) dye bileşiğinin LB filmleri belirli konsantrasyonda PSS, PVS ve PAA (poliakril asit) gibi polianyon içeren alt faz yüzeyinde hazırlamıştır. Alınan yüzey izotermelerinden alt faz saf su olduğunda karbosiyan bileşiği için “katı faz” oluşumu belirlenmiş ve limit alan (limit alan) 83 Å²/molekül olarak hesaplanmıştır. Alt faz PAA ve PVS içerdiğinde karbosiyan bileşiği için katı faz elde edilememiştir. PSS içeren alt fazında ise bu bileşik için katı faz elde edilmiş olup film tabakasındaki tek bir SA molekülü için spesifik yüzey alanı 97 Å²/molekül olarak belirlenmiştir. Elde edilen bu sonuçlardan, alt fazın bileşiminin değişmesi, dye bileşiğinin moleküler dağılımını ve moleküler yönelimini değiştirdiği ifade edilmiştir (Liu *et al.* 1996). Başka bir çalışmada, MO (metil oranj) ve NO (α -naftol oranj) içeren sulu alt fazda ODA (oktadesil amin) LB film tabakaları hazırlanmıştır. Film tabakasındaki tek bir ODA molekülü için limit alan, MO alt fazında 0,50 nm² ve NO alt fazında 0,55 nm² olarak hesaplanmıştır (Takahashi 2000).

Açıklanan izoterm çalışmalarının ardından önemli bir nokta ise, pyronin moleküllerinin SA molekülleri ile LB film yapılarında nasıl bir etkileşim içinde olduğu veya filmde nasıl bir moleküler davranış içinde olduğunun belirlenmesidir. Oluşması muhtemel olan bir durum, pyronin bileşiklerinin alt faz yüzeyinde ve SA molekülleri arasında agregat yapılarının meydana gelmesidir. Bu tabakalarda pyronin bileşiklerinin moleküler dağılımının ve yöneliminin değişmesi absorpsiyon spektroskopisi tekniğiyle rahatlıkla belirlenebilir. Pyronin moleküllerinin SA matriksinde nasıl bir davranış sergilediğini incelemek için yapılması gereken ilk şey, bu konsantrasyonda çözelti ortamında pyronin moleküllerinin davranışının belirlenmesidir. Bu nedenle kullanılan PyB alt fazının absorpsiyon spektrumları alınmıştır. PyB bileşiğinin deiyonize saf su içerisinde 1,0x10⁻⁶ M konsantrasyonda alınan absorpsiyon spektrumu Şekil 4.4.5.5’de verilmiştir.



Şekil 4.4.5.5. $1,0 \times 10^{-6}$ M PyB'nin deiyonize saf su içerisindeki absorpsiyon spektrumu

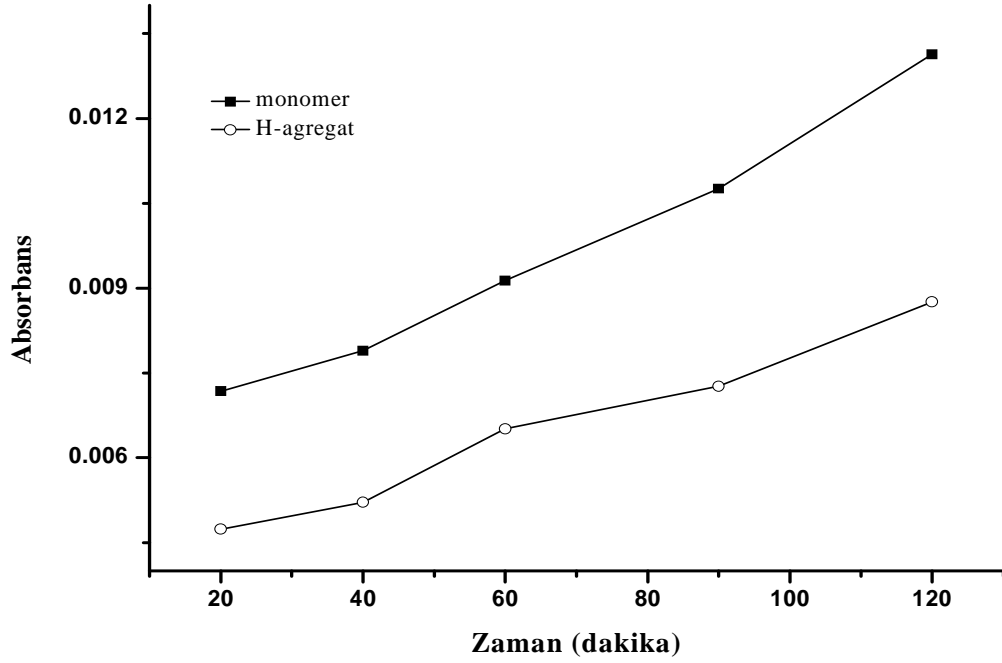
Şekil 4.4.5.5 dikkate alındığında görünür bölgede absorpsiyon maksimumu 553 nm'de yer alan temel absorpsiyon bandının oluştuğu gözlenmiştir. 553 nm deki bu absorpsiyon bandı PyB moleküllerinin monomerik haline ait absorpsiyon bandıdır (Meral 2004). Yaklaşık 520 nm civarında görülen absorpsiyon bandı ise titreşimsel geçişlere karşılık gelen banttır. Spektrumu genel olarak değerlendirildiğinde, ortamda bulunan PyB moleküllerinin büyük çoğunluğunun (%100'e yakın) monomerik formda olduğu açıkça görülmektedir. Sulu alt fazda monomerik formda bulunan PyB molekülleri adsorplandığında tek tabaka filmlerde nasıl bir davranış sergileyeceği merak konusu olmuştur. Öncelikle, $1,0 \times 10^{-6}$ M PyB alt fazında farklı bekleme zamanlarında oluşturulan SA tek tabaka filmleri, hava-su ara yüzeyinde pyronin/SA LB filmleri hazırlarken kullanılan yöntem dikkate alınarak katı yüzeylere transfer edilmiştir. Daha sonra bu şekilde hazırlanan LB filmler, ferrik sitratla hidrofobik yapılan cam substrat yüzeyine transfer edilmiştir. Transfer oranı yaklaşık 1,0'dir. Farklı bekleme zamanlarında hazırlanan film tabakalarının hidrofobik cam substrat yüzeyine transferiyle hazırlanan LB filmlerin absorpsiyon spektrumları Şekil 4.4.5.6'da verilmiştir.



Şekil 4.4.5.6. Hidrofobik cam yüzeyine $1,0 \times 10^{-6}$ M PyB içeren deiyonize alt fazında zamana bağlı hazırlanan SA film tabakalarının transferiyle hazırlanan LB filmlerin absorpsiyon spektrumları

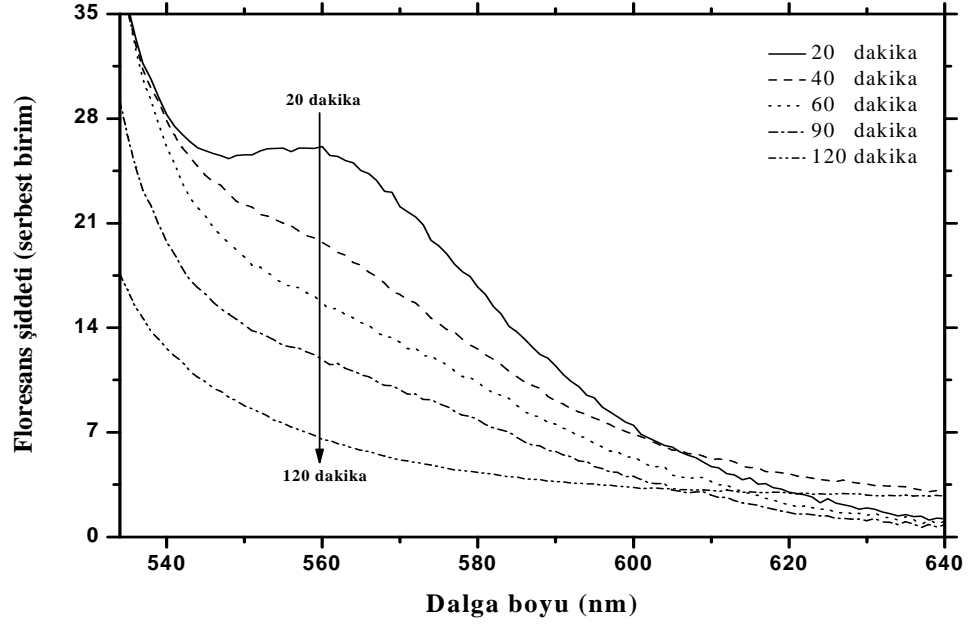
Bu şekilde hazırlanan LB filmlerin absorpsiyon spektrumları 400-700 nm dalga boyu aralığından kaydedilmiştir. Bu dalga boyu aralığında SA moleküllerinin bir absorpsiyonu olmadığından elde edilen bu spektrumlar SA tek tabaka LB filmi yüzeyine adsorbe olan veya SA moleküllerinin arasına yerleşmiş PyB moleküllerine aittir. PyB'nin $1,0 \times 10^{-6}$ M sulu çözeltisinde monomer bandı 553 nm'de oluşurken şekil 4.4.5.6'da verilen spektrumlar incelendiğinde, PyB moleküllerinin monomerine ait absorpsiyon bandı 554 nm'de oluşmuştur. Bekleme zamanına bağlı olarak yaklaşık 60 dakikadan sonra bu absorpsiyon bant maksimumu 2 nm kırmızıya kaymıştır. Sıvı ortamda 520 nm civarında oluşan absorpsiyon omuzu tek tabaka LB filmlerde biraz daha kırmızıya kaymıştır (yaklaşık 525 nm civarı). Çözeltiye göre PyB monomer bandının maksimumunun değişmesi kullanılan hidrofobik substrattan da kaynaklanabilir. Yaklaşık 525 nm'de oluşan bu absorpsiyon omuzu, SA matriksinde bulunan PyB moleküllerinin agregat yapısına ait olduğu belirlenmiştir. Gerek sıvı ortamda olsun gerekse LB filmlerde olsun, elde edilen spektrumlardaki absorpsiyon omuzlarının net bir absorpsiyon maksimumunun olmamasından dolayı absorpsiyon bantlarının spektral bölgesi yaklaşık olarak verilmiştir. LB filmlerinin alınan

absorpsiyon spektrumlarına göre SA matriksinde yer alan PyB moleküllerinin çoğunluğu yine monomerik formda olmasına rağmen agregat yapıda olan moleküllerin sayısında az olmadığı belirlenmiştir. Bu durum, LB filmden alınan absorpsiyon spektrumunun saf su ortamında alınan absorpsiyon spektrumuyla kıyaslanması sonucu anlaşılmıştır. Şekil 4.4.5.5 ve 4.4.5.6 dikkate alınarak bir biri ile mukayese edildiğinde, monomer bandının şiddetinin Şekil 4.4.5.5’de çok daha fazla olduğu belirlenmiştir. Pyronin moleküllerinin SA zincirleri arasında veya SA film tabakası üzerinde adsorplandığı sonucu ortaya çıkmıştır. 525 nm’de PyB moleküllerinin agregat bandı bekleme zamanına bağlı olarak azda olsa artmıştır. Bu durum, alınan absorpsiyon spektrumlarının 554 nm’de oluşan monomerin bant maksimumuna göre normalize edilmesiyle, 525 nm’de yer alan agregat bandının absorpsiyonunun artışıyla anlaşılmaktadır. Moleküler eksiton teorisine göre yaklaşık 525 nm’de yer alan bu absorpsiyon bandı, PyB’nin H-agregat yapısı olduğu belirlenmiştir. 60’inci dakikadan sonra monomer bandının 2 nm kırmızıya kayması, zamanla artan agregasyonun bir sonucudur. Şekil 4.4.5.6’da verilen spektrumlar kullanılarak 120 dakika sonunda alınan absorpsiyon spektrumundan Origin grafik programı yardımıyla yapılan analizi ve denklem 4.1’e göre yapılan hesaplamada, PyB’nin H-agregat yapısı için α açısı 83° olarak belirlenmiştir. Zamana bağlı olarak PyB moleküllerinin SA matriksinde agregasyonu düşük seviyede de olsa bir miktar artması, adsorpsiyon zamanına karşı monomer ve agregat bandının absorpsiyonları grafik edilerek bu durum daha net bir şekilde görülebilir. Bu amaçla, hazırlanacak grafik için monomerin 554 nm ve H-agregat bandının 525 nm’deki absorpsiyonları kullanılmıştır. Çizilen bu grafik PyB için Şekil 4.4.5.7’de verilmiştir.



Şekil 4.4.5.7. Zamana bağlı olarak PyB alt fazında hazırlanan SA film tabakalarının katı yüzeye transferiyle oluşturulan LB filmde PyB'nin monomer ve H-agregat absorbansının zaman bağımlılığı

Şekil 4.4.5.7 dikkate alındığında, PyB moleküllerinin SA matriksine adsorpsiyonu zamana bağlı olarak lineer bir şekilde artmıştır. Ayrıca hem H-agregat bandının hem de monomer bandının hemen hemen aynı şiddette arttığı, iki eğrinin eğiminin yaklaşık aynı olmasından anlaşılmıştır. Bu durum, zamanla SA film tabakasında yer alan PyB moleküllerinin miktarının arttığını, fakat agregasyonun derecesini önemli oranda artırmadığını göstermektedir. Bekleme zamanına bağlı olarak hazırlanan SA tek tabaka LB filmlerinin floresans özelliği uyarma dalga boyu 500 nm'de ve oda şartlarında alınan floresans spektrumlarıyla incelenmiştir. PyB alt fazında hazırlanan SA LB filmlerinin floresans spektrumları Şekil 4.4.5.8'de verilmiştir.

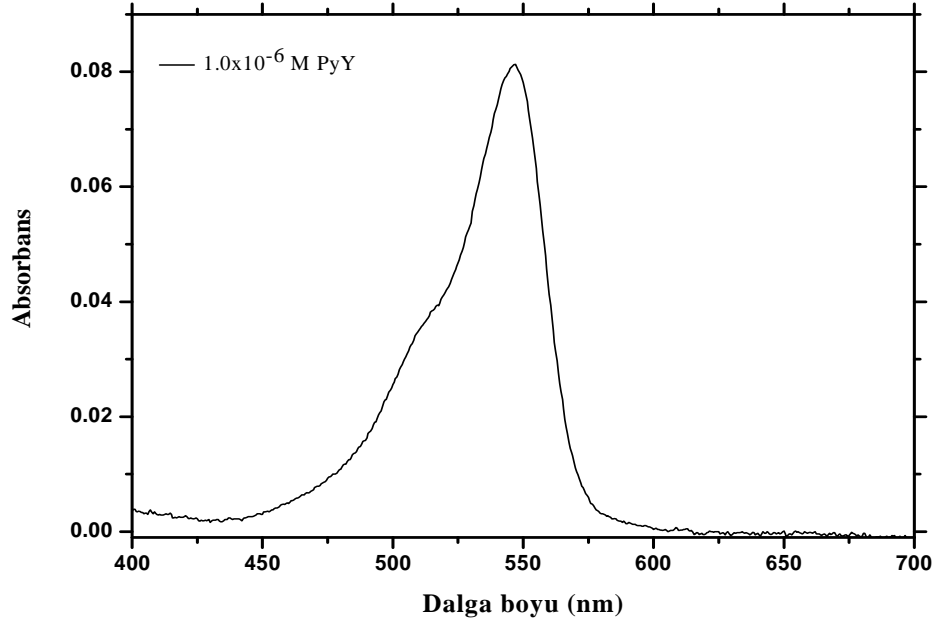


Şekil 4.4.5.8. Hidrofobik cam yüzeyine $1,0 \times 10^{-6}$ M PyB içeren deiyonize su alt fazında zamana bağlı oluşturulan SA film tabakalarının transferiyle hazırlanan LB filmlerin floresans spektrumları ($\lambda_{ex}=500$ nm)

Şekil 4.4.5.8’de verilen floresans spektrumları dikkate alındığında bekleme zamanına bağlı olarak hazırlanan filmlerin floresans şiddeti azalmıştır. 20 dakika bekleme neticesinde hazırlanan filmde elde edilen floresans bandının emisyon maksimumu 560 nm’de oluşmuştur. Alınan spektrumlardan PyB’nin emisyon bant maksimumunun bekleme zamanıyla değişmediği gözlenmiştir. Absorpsiyon spektrumları incelendiğinde filmlerde monomer bandının olması buna karşın alınan floresans bantlarının şiddetlerinin hızla kuençleşmesi, bekleme zamanıyla PyB moleküllerinin SA matriksindeki yerinin değiştiği anlaşılmaktadır. Yani, başlangıçta SA film tabakasının yüzeyine adsorbe olan PyB moleküllerinin adsorpsiyon zamanıyla SA zincirleri arasına hapsoldüğü düşünülmektedir.

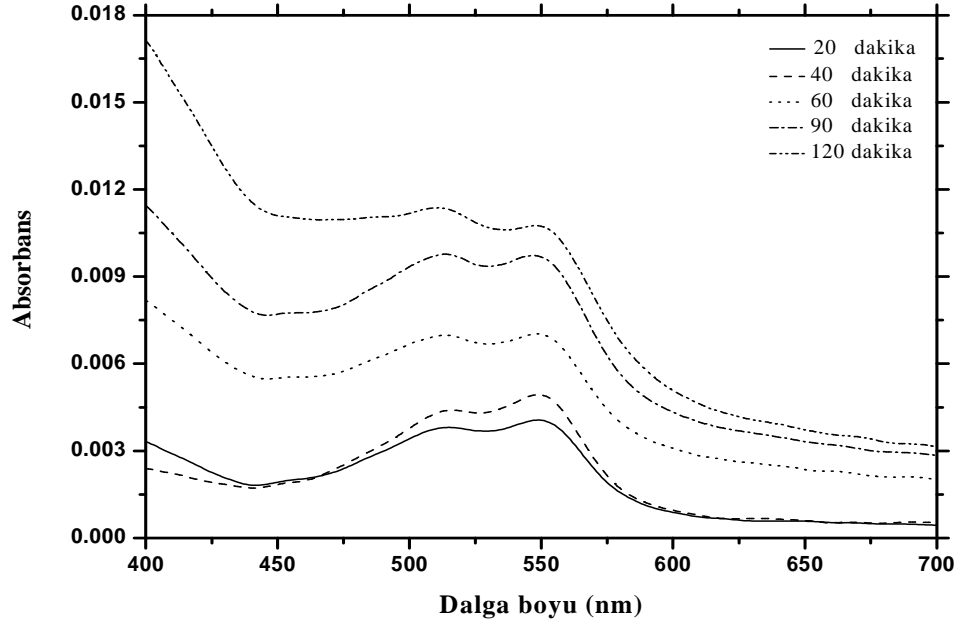
PyB’ye göre çevre değişikliklerine karşı daha duyarlı olan PyY bileşiği için de PyB için önceki bölümde bahsedilen film çalışması yapılmıştır. PyY’nin SA film tabakasına adsorpsiyonuna ilişkin moleküler davranışı hakkında bilgi veren spektral bulgularına geçmeden önce, PyY’nin $1,0 \times 10^{-6}$ M’lık sulu çözeltisinin absorpsiyon spektrumu

bilinmelidir. Bunun için PyY'nin $1,0 \times 10^{-6}$ M'lık sulu çözeltisinin absorpsiyon spektrumu Şekil 4.4.5.9'da verilmiştir.



Şekil 4.4.5.9 $1,0 \times 10^{-6}$ M PyY'nin deiyonize saf su içerisindeki absorpsiyon spektrumu

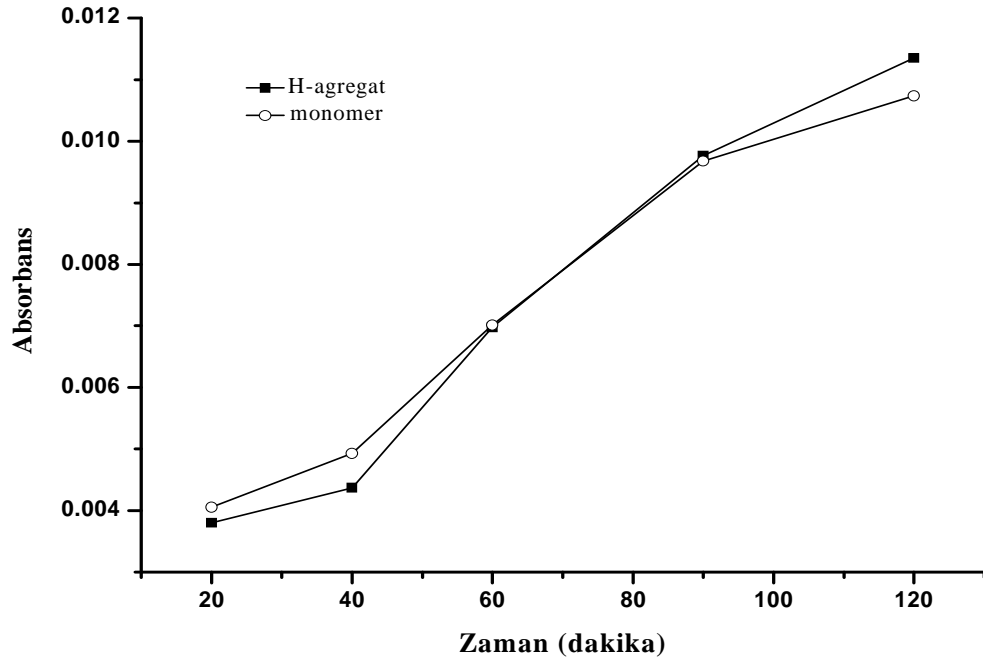
Şekil 4.4.5.9'da verilen spektrum dikkate alındığında, PyY'nin görünür bölgede, absorpsiyon bant maksimumu 547 nm olan tek bir banda (monomer bandı) sahip olduğu belirlenmiştir. Bu absorpsiyon bandı, PyY bileşiğinin sulu çözelti içerisindeki monomerik yapısına aittir (Meral 2004). Bu aşamadan sonra, SA'in $1,0 \times 10^{-6}$ M PyY içeren alt faz yüzeyinde hazırlanan film tabakaları, hidrofobik cam substrat yüzeyine transfer edilmiştir. Bu LB filmlerden alınan absorpsiyon spektrumlarından, PyY'nin sulu çözeltilerindeki moleküler davranışına kıyasla sistematik bir moleküler düzenlenmeye uğradığı belirlenmiştir. Farklı bekleme zamanları sonucunda oluşan film tabakalarının hidrofobik substrat yüzeyine transferiyle hazırlanan LB filmlerin absorpsiyon spektrumları Şekli 4.4.5.10'da verilmiştir.



Şekil 4.4.5.10. Hidrofobik cam yüzeyine $1,0 \times 10^{-6}$ M PyY içeren deiyonize su alt fazında zamana bağlı hazırlanan SA film tabakalarının transferiyle hazırlanan LB filmlerin absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.4.5.10'da verilen spektrumlar dikkate alındığında, PyY'nin yaklaşık 400-700 nm dalga boyu aralığında bir soğurmaya sahip olduğu belirlenmiştir. Şekil 4.4.4.10'da verilen absorpsiyon spektrumlarından, bekleme zamanına bağlı olarak hem absorpsiyon spektrumunun şeklinde hem de absorpsiyon şiddetinde değişikliklerin olduğu görülmektedir. 20 dakika adsorpsiyon sonunda hazırlanan LB filme ait absorpsiyon spektrumu incelendiğinde, PyY'nin monomerine ait ana bandın 549 nm'de oluştuğu belirlenmiştir. Bu bandın yanı sıra şiddeti monomer bandına göre çok daha düşük olan ve PyY'nin H-agregatına ait absorpsiyon bandı da 515 nm'de oluşmuştur. PyY'nin monomer bandının sulu çözeltilerine göre 2 nm kırmızıya kaymasının sebebi, polaritenin değişmesi ve oluşan PyY agregatları olarak belirtilebilir. Ayrıca PyB'de bahsedilen substrat etkisinde unutulmamalıdır. Bekleme zamanına bağlı olarak hazırlanan tek tabaka LB filmlerin absorpsiyon spektrumları dikkate alındığında, zamanın artışıyla hem 549 nm'deki monomer bandın şiddeti artarken hem de 515 nm'deki bandın absorpsiyon şiddeti artmıştır. Ayrıca 515 nm'deki absorpsiyon bandın maksimumu 511 nm'ye kayarken monomer-agregat bantlarının bir birine göre dengesi zaman bağlı olarak değişiklik göstermiştir. Bu durum monomer ve H-agregat bandının

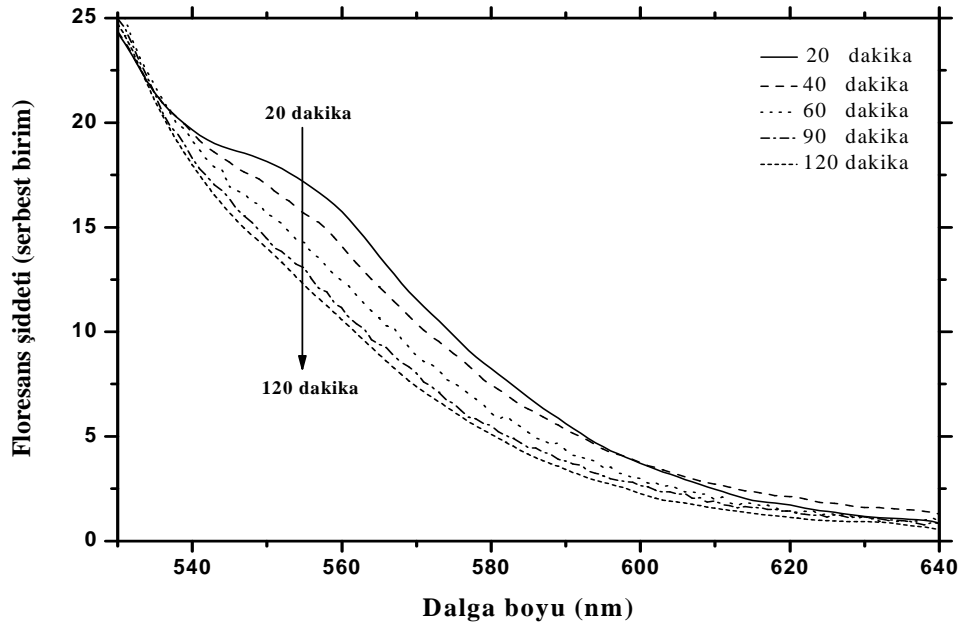
maksimumları dikkate alınarak bekleme zamana karşı çizilen grafiklerden anlaşılabilir. Bu amaçla elde edilen absorpsiyon spektrumları 530 nm’de (isosbestik nokta) normalize edilerek belirtilen dalga boyu maksimumlarındaki absorbansları bekleme zamanına karşı grafik edilmesiyle agregat-monomer dengesi incelenmiştir. PyY için bu durum Şekil 4.4.5.11’de verilmiştir.



Şekil 4.4.5.11. Zamana bağlı hazırlanan LB filmlerdeki PyY’nin monomer ve H-agregatın absorbansının zamana bağımlılığı

Şekil 4.4.5.11 dikkate alındığında oldukça ilginç bir durumun varlığı söz konusudur. Burada, yaklaşık 50’nci dakikaya kadar her iki bandın absorpsiyonu hemen hemen aynı oranda artmıştır. Monomer ve H-agregatın absorbansı 60’ıncı dakikadan sonra birbirinden bağımsız olarak değişiklik göstermiştir. 60’ıncı dakikadan sonra H-agregat bandının absorbansı monomer bandına kıyasla daha fazla arttığı, yani dengenin H-agregat lehine kaydığı belirlenmiştir. Elde edilen bu bulgulardan, PyY moleküllerinin zamana bağlı olarak SA film tabakasına daha fazla adsorbe olduğu, tabakaya yerleşen PyY moleküllerinin sayısının artması sonucunda H-tipi agregasyonun gerçekleştiği görülmektedir. PyB’de bu durum biraz farklıdır. PyB’de adsorpsiyon zamanına bağlı olarak yüzeye tutunan moleküllerin sayısı artarken, bu artışın moleküllerin agregasyonu

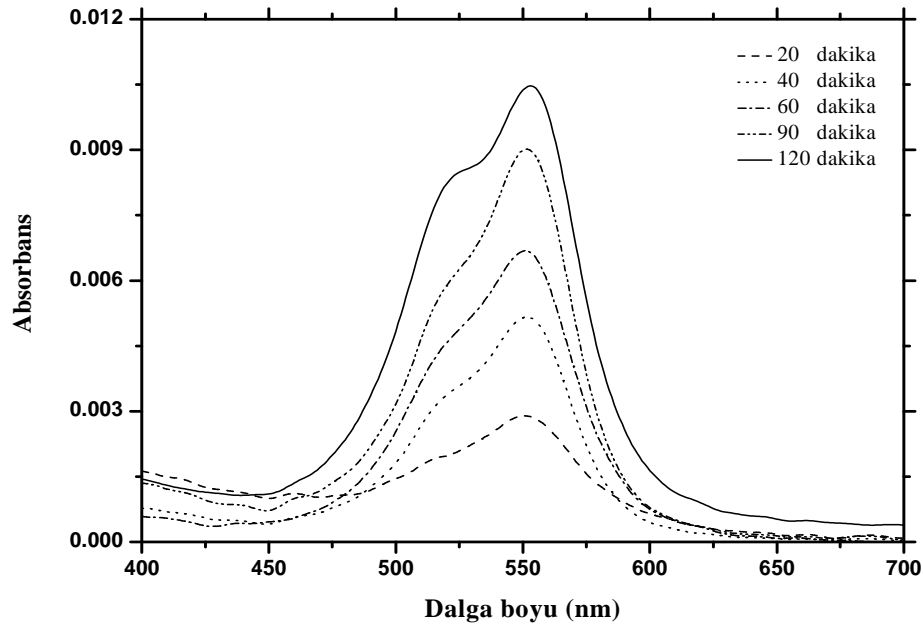
üzerine çok fazla etkisi olmamıştır. Ancak çok yüksek adsorpsiyon zamanlarında elde edilen LB filmin agregat bandında bir artışın olduğu belirlenmiştir. Bu bulgulardan da anlaşılacağı gibi PyY bileşiğinin PyB bileşiğine nazaran agregasyon için daha ideal bir molekül olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Yapılan hesaplamalar neticesinde 120 dakika sonucunda SA film tabakası yüzeyine adsorbe olan agregat yapı için α açısı 70° olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan bu açı değeri H-agregatlar için geçerli bir değerdir. PyY molekülünde agregasyonun fazla olması, hazırlanan filmlerin floresans özelliklerini değiştirecektir. Floresans özelliği olmayan yapıların filmlerde fazla olması, bu filmlerin floresans özelliklerinde bir kayba neden olmaktadır. 500 nm uyarma dalga boyunda PyY filmleri için kaydedilen floresans spektrumları Şekil 4.4.5.12'de verilmiştir.



Şekil 4.4.5.12. Hidrofobik cam yüzeyine $1,0 \times 10^{-6}$ M PyY içeren deiyonize su alt fazında zamana bağlı hazırlanan SA film tabakalarının transferiyle hazırlanan LB filmlerin floresans spektrumları ($\lambda_{ex}=500$ nm)

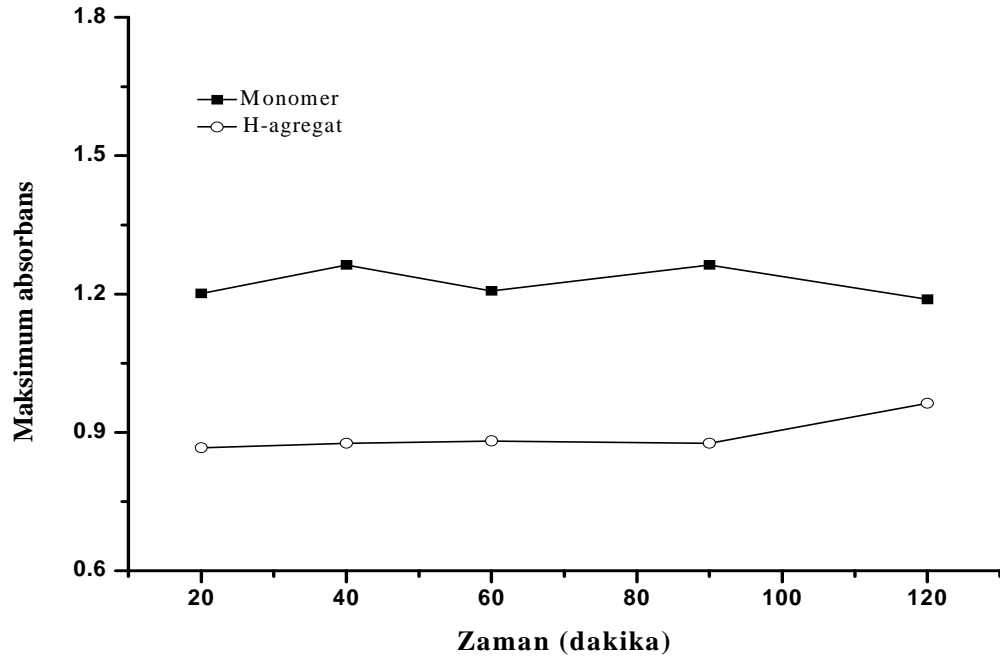
Floresans spektrumları incelendiğinde, agregasyonun en az olduğu filmlerden bile şiddetli bir floresans bandı elde edilememiştir. Absorpsiyon spektrumları dikkate alınarak, spektrumlardan agregat bandının artışına paralel olarak yaklaşık 555 nm'de oluşan floresans bandının şiddetinin azaldığı belirlenmiştir. Burada da hazırlanan LB

filmlerde monomer bandının olmasına rağmen filmin emisyon özelliğinin fazla olmaması durumu, PyY moleküllerinin SA zincirleri arasına yerleşmiş olmasıyla açıklanabilir. Pyronin bileşiklerini içeren alt faz üzerinde SA molekülü için hazırlanan film tabakaların, normal cam yüzeyine transfer edilmesiyle hazırlanan filmlerin optik özelliklerinde, hidrofobize edilmiş cam yüzeyine kıyasla nasıl veya ne tür değişikliklerin olduğu absorpsiyon spektrumlarıyla belirlenmiştir. Yukarıda bahsedilen kısımda uygulanan işlemler ve elde edilen izotermeler bu çalışma için de geçerlidir. Aralarındaki fark, LB filmin hidrofobik substrat yüzeyine transferi için hava-su ara yüzeyinde SA filmi oluşturulduktan sonra substrat yukardan daldırılırken, normal cam substratta ise SA filmi hava-su ara yüzeyinde oluşmadan önce alt faza daldırılmaktadır. Yani film tabakası oluşturmak için beklenen süre boyunca bu substrat alt fazda kalacaktır. Bu şekilde hazırlanan filmlerde transfer oranında yaklaşık olarak 1.0 dir. $1,0 \times 10^{-6}$ M PyB içeren alt faz yüzeyinde farklı bekleme sürelerinde oluşturulan SA film tabakalarının normal cam substrat yüzeyine transferi sonucu oluşan LB filmlerinin absorpsiyon spektrumları şekil 4.4.5.13'de verilmiştir.



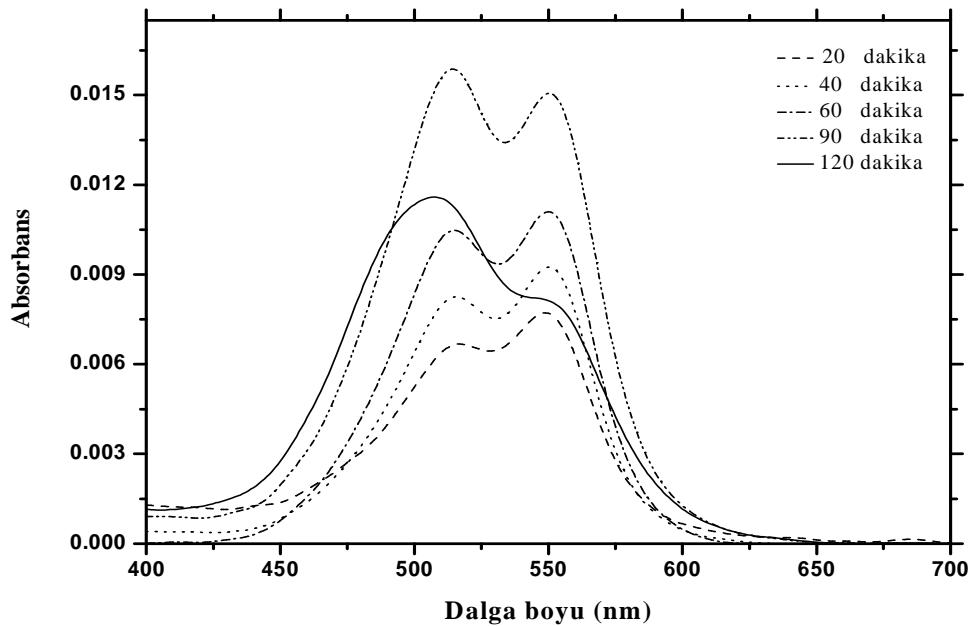
Şekil 4.4.5.13. Normal cam yüzeyine $1,0 \times 10^{-6}$ M PyB içeren deiyonize su alt fazında zamana bağlı hazırlanan SA film tabakalarının transferiyle hazırlanan LB filmlerin absorpsiyon spektrumları

Genel itibariyle Şekil 4.4.5.13’de verilen spektrumların, aynı şartlarda hidrofobik cam yüzeyinde oluşturulan LB filmlerin absorpsiyon spektrumlarına benzediği belirlenmiştir. Normal cam yüzeyinde hazırlanan SA film tabakalarından görünür bölgede elde edilen absorpsiyon bantlarının, LB filmde bulunan PyB’den kaynaklandığı açıkça bellidir. Burada PyB moleküllerinin monomer bandına ait olan absorpsiyon bandının maksimumu 551 nm’de oluşmuştur. Dikkat edilirse $1,0 \times 10^{-6}$ M PyB saf suda monomer bandı 553 nm de iken, hidrofob cam yüzeyinde aynı şartlarda hazırlanan LB filmde (adsorplanmış halde PyB içeren film) ise 554 nm’dedir. Bu durum, PyB’nin değişen çevresi ve bunun sonucu olarak değişen moleküler dağılımdan kaynaklanmaktadır. Bu filmlerde PyB’nin H-agregat bandı yaklaşık 522 nm’de oluşmuştur. Bu agregat bandının şiddetinin kısmende olsa adsorpsiyon zamanıyla arttığı belirlenmiştir. Normal cam yüzeylerinde oluşturulan bu LB filmlerde, PyB moleküllerinin agregat-monomer dengesinin nasıl değiştiği Şekil 4.4.5.14’de verilen grafik dikkate alınarak incelenebilir.



Şekil 4.4.5.14. Adsorpsiyon zamanına bağlı hazırlanan LB filmlerindeki PyB’nin monomer-agregat dengesinin zamana bağlı değişimi

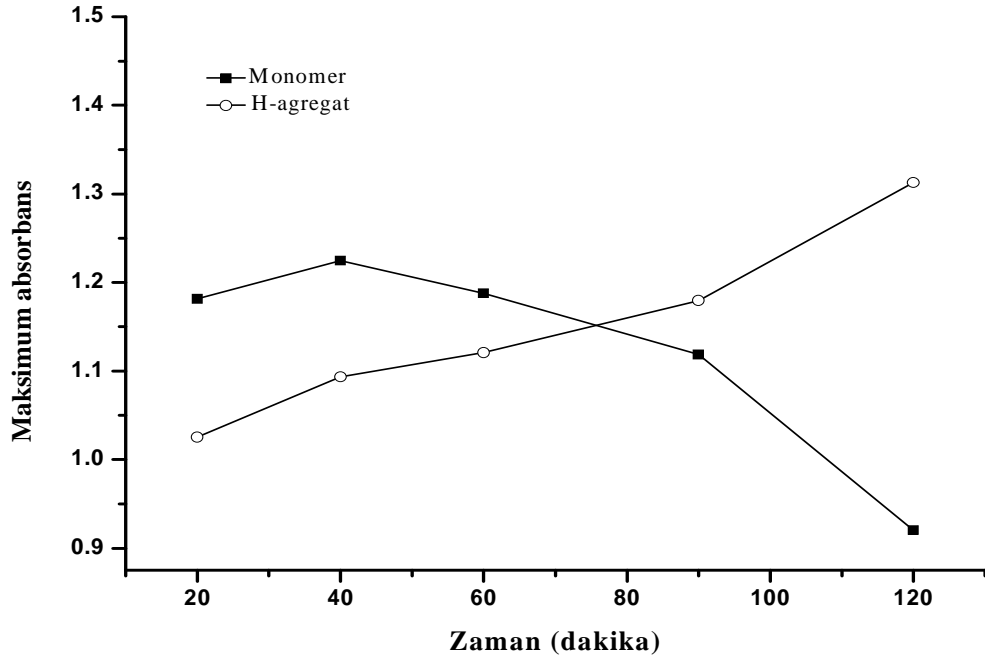
Sistemde kısmen oluşan monomer-agregat dengesi alınan spektrumların 535 nm’de normalize edilmesiyle incelenmiştir. Burada grafik çizmek için normalize absorpsiyon spektrumlarından monomer ve H-agregatın maksimum absorpsiyonları adsorpsiyon zamanına göre grafik edilmiştir. Şekil 4.4.5.14’de verilen grafikten monomer bandın absorpsiyonu ortalama olarak sabit kaldığı görülmektedir. Agregat bandının absorpsiyon şiddeti yaklaşık 90 dakikaya kadar çok az bir artış gösterirken bu dakikadan sonra biraz artmıştır. Bu durum absorpsiyon spektrumundan da açıkça görülmektedir. Elde edilen bu sonuçlar SA film tabakasına adsorbe olan PyB moleküllerinin zamanla sayısı artmakta olup aynı zamanda moleküler agregasyonda artmıştır. Bu şekilde hazırlanan PyY filmlerinden elde edilen sonuçların çok daha farklı olduğu belirlenmiştir. $1,0 \times 10^{-6}$ M PyY içeren saf su alt fazında hazırlanan SA film tabakalarının normal cam substrat yüzeyine transferi ile oluşturulmuş LB filmlerinin absorpsiyon spektrumları Şekil 4.4.5.15’de verilmiştir.



Şekil 4.4.5.15. Normal cam yüzeyine $1,0 \times 10^{-6}$ M PyY içeren deiyonize su alt fazında zamana bağlı hazırlanan SA film tabakalarının transferiyle hazırlanan LB filmlerin absorpsiyon spektrumları

Şekil 4.4.5.15’e göre, 20’nci dakikada hazırlanan LB filmin absorpsiyon spektrumu dikkate alındığında, PyY’nin monomerine ait absorpsiyon bandının 550 nm’de oluştuğu

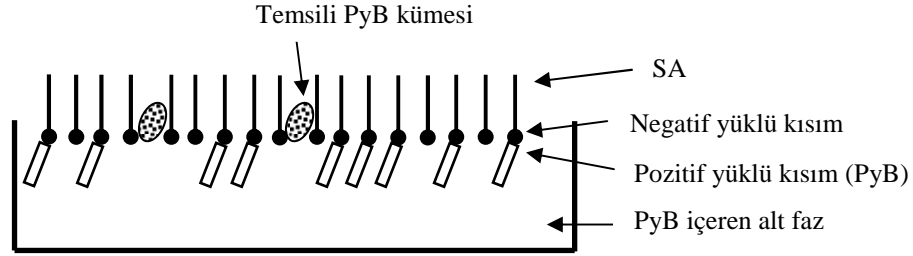
belirlenmiştir. PyY'nin monomerine ait absorpsiyon bandı, çalışılan konsantrasyonda deiyonize saf su ortamında 547 nm'de oluşurken, hidrofobik cam yüzeyinde hazırlanan LB filmlerinde 549 nm'de olduğu belirlenmiştir. Katı substrat yüzeyinde hazırlanan filmlerde monomer bandının sıvı ortama göre daha fazla kırmızıya kayması, molekülün bulunduğu çevreyle etkileşiminin bir sonucudur. Bu filmlerde PyY'nin H-agregat bandına ait absorpsiyon bandının maksimumu 516 nm'de oluşmuştur. Bu absorpsiyon bandı hidrofobik cam yüzeyinde 515 nm'de oluşmaktadır. Dikkat edilirse PyY'nin SA film tabakasına adsorpsiyonu sonucu oluşan ve katı yüzeye transfer edilerek hazırlanan LB filmlerinde, hidrofobik substrata göre hidrofilik (normal) cam substrat yüzeyinde hem monomerin hem de H-agregat bandının maksimumları 1 nm kırmızıya kaymıştır. Zamana bağlı olarak hazırlanan bu tek tabaka LB filmlerde sürenin artmasıyla hem monomer bandının hem de H-agregat bandının absorpsiyon şiddeti artmıştır. Bu durum 90'ncı dakikaya kadar normal seyirinde devam ederken, 120 dakika sonunda hazırlanan tek tabaka LB filmde ilginç bir spektral değişikliğin olduğu belirlenmiştir. Bu değişiklik absorpsiyon bandının hem şeklinde hem de bant maksimumlarında gözlenmiştir. 120 dakika sonunda hazırlanan LB filmin absorpsiyon spektrumunda 550 nm'de yer alan monomer bandının neredeyse kaybolduğu ve bunun yanı sıra 516 nm'de yer alan H-agregat bandında 508 nm ye kaydığı gözlenmiştir. Ayrıca bu absorpsiyon bandının şiddetinde bir azalma ve beraberinde absorpsiyon bandında (özellikle H-agregat bandında) bir genişlemenin olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçların daha iyi yorumlanabilmesi için monomerin ve agregatın maksimum absorpsiyon gösterdikleri dalga boyundaki absorpsiyonları bekleme zamanına karşı grafik edilmiştir. Bu amaçla 530 nm'de normalize edilen absorpsiyon spektrumlarından elde edilen absorpsiyonlarla monomer-agregat dengesinin zamanla değişimi incelenmiştir. Bu durum Şekil 4.4.5.16'da verilmiştir.



Şekil 4.4.5.16. Zamana bağlı hazırlanan LB filmlerde PyY'nin monomer-agregat dengesinin zamana bağlılığı

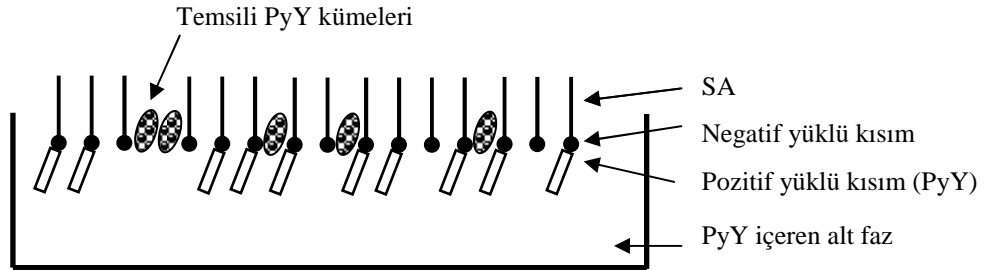
Bu grafikte üzerinde durulması gereken nokta, PyY'nin zaman bağlı olarak SA tek tabaka LB filminde monomer-agregat dengesinin nasıl değiştiğidir. Şekil 4.4.5.16'da verilen grafik göz önüne alınırsa, adsorpsiyon zamanıyla H-agregatın absorpsiyon şiddetinde hemen hemen doğrusal bir artış gözlenirken, monomerin absorpsiyon şiddeti ise zamanla bir azalma göstermiştir. Bu durum ilgili sistem de PyY moleküllerinin zamana bağlı olarak SA matriksinde agregasyona maruz kaldığını göstermektedir. Adsorpsiyon zamanının artması, dengeyi agregat yönüne kaydırmıştır. Gerek hidrofobik gerekse normal cam substrat yüzeylerinde hazırlanan SA'in film tabakalarına ait absorpsiyon spektrumlarından çıkarılacak önemli sonuçlardan biri, normal cam substrat yüzeyinde pyronin moleküllerinin adsorpsiyonu, hidrofobik cam substrata kıyasla daha fazladır. Normal cam substrat yüzeyinde moleküllerin daha fazla olduğu absorpsiyon spektrumlarından da anlaşılmaktadır. Ortaya çıkan bu durum, normal cam substratın alt faza daldırılmasıyla pyronin bileşiklerinin SA film tabakasına olduğu kadar cam yüzeyine de adsorbe olmasının bir sonucudur. Adsorpsiyon şiddetlerinde ve agregat-monomer dengelerinde gözlenen farklılığın bu durumdan kaynaklandığı kesindir. Bütün bu değerlendirmeler neticesinde, pyronin bileşiklerinin bulunduğu alt faz üzerinde

hazırlanan amfifilik SA molekülleri ile etkileşim mekanizmaları tahmini olarak aşağıda verilmiştir. PyB ihtiva eden alt fazda oluşan etkileşim Şekil 4.4.5.17’de verilmiştir.



Şekil 4.4.5.17. Zamana bağlı olarak hazırlanan tek tabaka LB filmlerde PyB-SA etkileşiminin spektroskopik sonuçlara bağlı olarak tahmini gösterimi

PyB için düşünülen mekanizmada, PyB moleküllerinin SA molekülleri ile etkileşimi bir adsorpsiyon şeklinde olduğudur. SA moleküllerinin negatif yüklü uç kısımları ile PyB moleküllerinin katyonik kısımları arasındaki elektrostatik etkileşimler neticesinde bir adsorpsiyonun olduğu ve bazı molekül gruplarının (suda çözünmeyen agregat yapıların) SA molekülleri arasında yer aldığını göstermektedir. Çünkü çekilen izotermelerde hesaplanan limit alan saf su yüzeyinde elde edilen yüzey alanından daha büyüktür. Fakat SA molekülleri arasında yer alan PyB moleküllerinin sayısı çok fazla değildir. Bu sonuca, $1,0 \times 10^{-6}$ M PyB'nin saf su ortamında ve SA matriksindeki absorpsiyon spektrumlarının değerlendirilmesi neticesinde ulaşılmıştır. Ayrıca PyB ve SA arasındaki moleküler etkileşimler neticesinde, SA molekülleri belli bir dizilime sahip olabilirler. PyY için tahmin edilen etkileşim modeli Şekil 4.4.5.18’de verilmiştir.

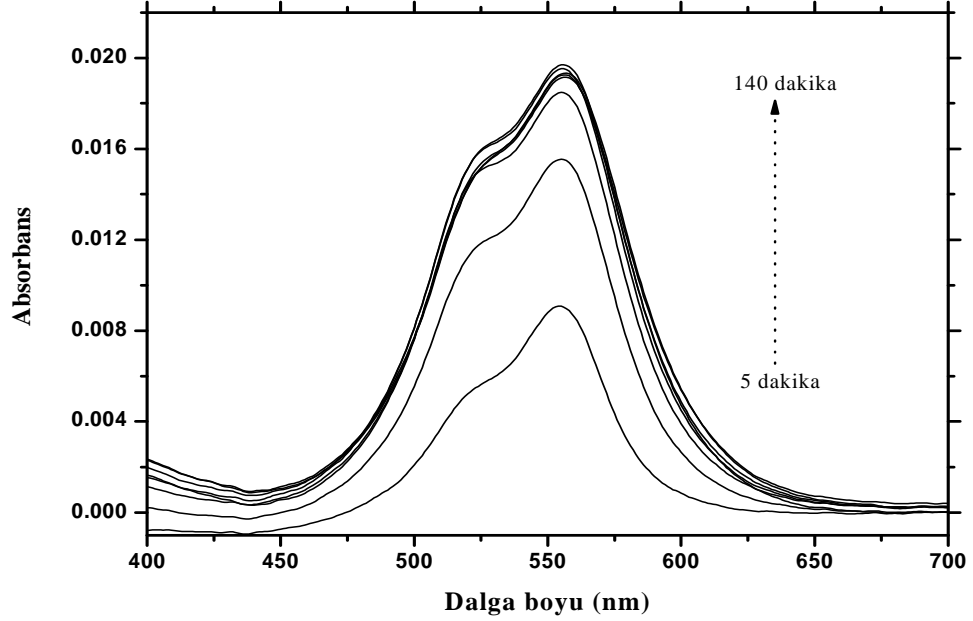


Şekil 4.4.5.18. Zamana bağlı olarak hazırlanan tek tabaka LB filmlerde PyY-SA etkileşiminin spektroskopik sonuçlara bağlı olarak tahmini gösterimi

PyY-SA etkileşimi için düşünülen modelde, PyY moleküllerinin SA molekülleri ile elektrostatik etkileşimler neticesinde yüzeye adsorbe olduğu aynı zamanda, çekilen yüzey izotermi ve hesaplanan limit alan değerlerinden PyY moleküllerinin agregat kümeleri halinde SA moleküllerinin arasında yer aldığını göstermektedir. Çünkü zamana bağlı çekilen yüzey izotermelerinde sürenin artışıyla elde edilen limit alan artmaktadır. Buna ilaveten, absorpsiyon spektrumlarında agregat bandının bekleme zamanıyla artması bu durumu desteklemektedir. Ayrıca saf su içerisinde $1,0 \times 10^{-6}$ M PyY'nin absorpsiyon spektrumları dikkate alındığında, sulu ortamda monomerik halde bulunan bu moleküllerin, SA matrisine geçtiğinde agregasyona uğradığı belirlenmiştir.

4.4.6 PyB ve PyY Bileşiklerinin Çözelti Ortamından Y-tipi Stearik Asit LB Filmi İle Modifiye Edilen Hidrofilik ve Hidrofobik Cam Yüzeyine Zamana Bağlı Adsorpsiyonu

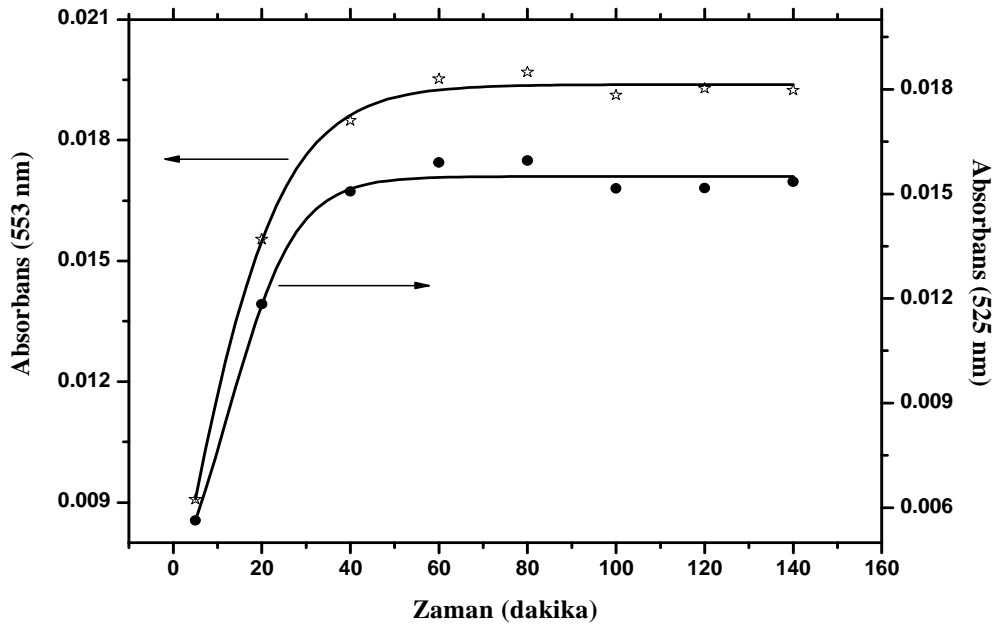
Amfifilik karakterde olmayan moleküller, LB yöntemiyle modifiye edilen katı yüzeylere, sulu çözeltilerinden adsorpsiyonu sonucu film yapıları oluşturulabilir (Lehmann 1992). Kiselyova karışık amfifilik molekülleri içeren LB filmlerin, katı yüzeylere transferiyle hazırlanan yüzeylerin biyosensor hazırlama amacıyla kullanılabilceğini belirtmiştir (Kiselyova *et al.* 1999). Bu kısımda normal cam yüzeyine Y-tipi LB film şeklinde kaplanmış olan SA tek tabaka LB filmine pyronin bileşiklerinin sulu ortamdan adsorpsiyonu, zamanın bir fonksiyonu olarak absorpsiyon spektroskopisi tekniğiyle incelenmiştir. Bu amaçla, hava-su ara yüzeyinde hazırlanan SA tek tabaka filmleri daha önceki bölümlerde belirtildiği şekilde, cam yüzeyine Y-tipi LB film olarak transfer edilmiştir. Daha sonra cam yüzeyine transfer edilen bu filmler, yaklaşık 45°C sıcaklıkta kurutuldu ve bu cam yüzeyi substrat olarak kullanıldı. Daha sonra pyronin bileşiklerinin sulu çözeltilerinden SA kaplı cam yüzeyine adsorpsiyonu zaman bağlı olarak takip edildi. Öncelikle $1,0 \times 10^{-6}$ M PyB içeren sulu ortamda Y-tipi SA tek tabaka LB filmlerinin adsorpsiyonu zamana bağlı olarak yapılmış olup, absorpsiyon spektrumu Şekil 4.4.6.1'de verilmiştir.



Şekil 4.4.6.1. SA'in Y-tipi LB filmleri üzerine $1,0 \times 10^{-6}$ M PyB'nin zamana bağlı adsorpsiyonu sonucu oluşan filmlerin absorpsiyon spektrumları

Zaman bağlı olarak katı yüzeye PyB moleküllerinin çözelti ortamından nasıl adsorplandığı, hazırlanan filmlerin absorpsiyon spektrumlarının alınmasıyla incelenmiştir. Bu maksatla belirli zaman dilimlerinde (5,0 dakikadan 140 dakikaya kadar) LB filmleri çözeltiye daldırılıp çıkarıldıktan sonra kurutularak ardından hemen absorpsiyon spektrumları alınmıştır. Şekil 4.4.5.1 dikkate alındığında, substratın PyB çözeltisine 5,0 dakika daldırılmasıyla oluşan filmin spektrumunda PyB'nin monomer bandının maksimumu 553 nm'de oluşmuştur. Bu değer aynı konsantrasyonda saf su içerisinde PyB moleküllerinin monomer bantlarının absorpsiyon maksimumu ile aynıdır (Şekil 4.4.5.5). Ayrıca, 553 nm'de oluşan PyB monomer bandının yanı sıra, daha kısa dalga boylu bölgede yaklaşık 525 nm civarlarında belirgin bir absorpsiyon bandının oluştuğu belirlenmiştir. Daha önceki bölümlerde yapılan açıklamalar dikkate alındığında, bu absorpsiyon bandı moleküler eksiton teorisine göre PyB'nin H-agregat bandıdır. 5,0 dakika adsorpsiyon sonucu oluşan filmde alınan absorpsiyon spektrumu ve sulu çözeltiden elde edilen absorpsiyon spektrumlarının kıyaslanması neticesinde, moleküllerin yüzeyde SA zincirleri arasındaki belli boyutlarda bulunan boşluklara adsorplanması sonucu katı yüzeyde bir agregasyon prosesi gerçekleşmiştir. Şekil 4.4.6.1'deki absorpsiyon spektrumları dikkate alındığında adsorpsiyon zamanının

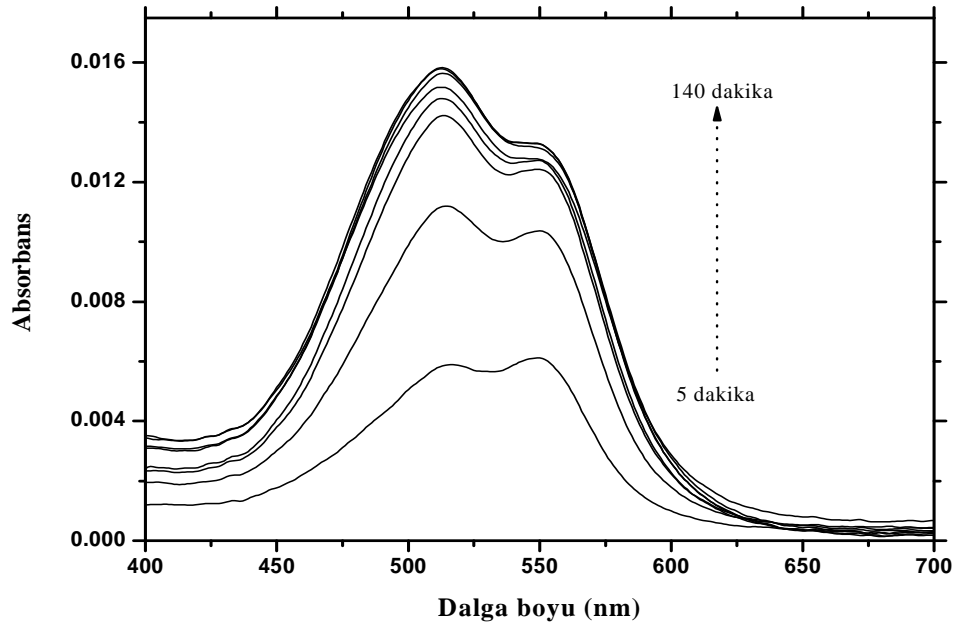
artışıyla absorpsiyon spektrumunun şekli aynı kalırken, absorpsiyon şiddetleri belirli bir zamana kadar hızlı bir artış göstermek olup sonra hemen hemen değişmeden kalmıştır. Bu sonuçlar, zamana bağlı olarak PyB moleküllerinin yüzeye adsorpsiyonu artmakta olup, moleküllerin yüzeyde dizilimini veya dağılımını etkileyecek bir durumun oluşmadığını belirtmektedir. Fiziksel adsorpsiyon sonucu katı yüzeye tutunan PyB moleküllerinin, yüzeyde belli bir konsantrasyona ulaştığı zaman adsorpsiyonunun durduğu veya yavaşladığı açıkça görülmektedir. Bu adsorpsiyonun zamana bağlı olarak nasıl değiştiği, agregat ve monomer bandının zamanla değişen absorbans değerlerinin (monomer için 553 nm, H-agregat için 525 nm) adsorpsiyon zamanına karşı grafik edilmesiyle daha iyi görülebilir. PyB için yapılan bu grafik Şekil 4.4.6.2’de verilmiştir.



Şekil 4.4.6.2. PyB'nin monomer ve agregat bandının absorpsiyon şiddetinin zamanla değişimi

Şekil 4.4.6.2’de çizilen grafiklere göre, PyB’nin SA kaplı yüzeye adsorpsiyonu sonucu oluşan monomer bandının şiddeti yaklaşık 60’uncü dakikaya kadar hızlı bir şekilde artmakta daha sonra bir doygunluğa ulaşmaktadır. Bu durum PyB’nin H-agregat bandı içinde geçerlidir. Bu sonuca göre, Y-tipi SA kaplı cam yüzeyine PyB moleküllerinin adsorpsiyonu başlangıçta hızlı bir şekilde, sonrada substrat yüzeyinin doyuma ulaştığını göstermektedir. 60’uncü dakikadan sonra yüzeye tutunan PyB molekülleri ile yüzeyden

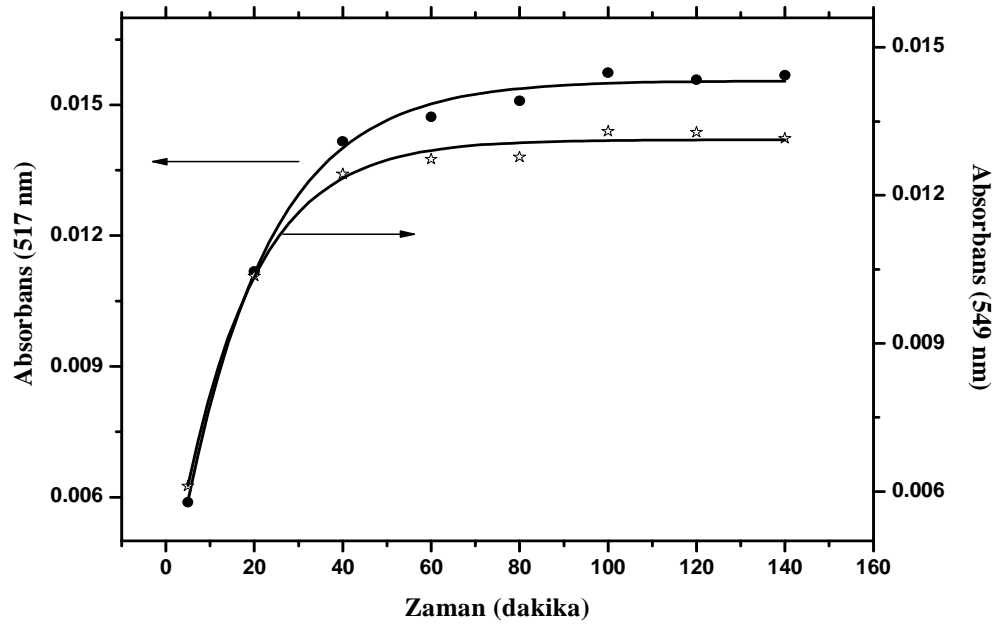
ayrılan moleküllerin arasında bir dengenin olduğu anlaşılmıştır. Burada PyB moleküllerinin yüzeyde tutunması elektrostatik etkileşimler sonucunda gerçekleşmektedir. Kısaca, hidrofobik yüzeye PyB moleküllerinin sulu çözeltiden adsorpsiyonu, absorpsiyon spektrumlarının zamana bağlı olarak spektrum şekillerinde bir değişiklikliğin olmadığı ancak yüzeyde tutunan moleküllerin sayısının arttığı belirlenmiştir. PyY moleküllerinin sıvı fazdan SA kaplı cam yüzeyine adsorpsiyonu da zaman bağlı olarak incelenmiş olup oluşması muhtemel moleküler etkileşimler absorpsiyon spektrumları ile incelenmiştir. Bunun için PyB’de olduğu gibi $1,0 \times 10^{-6}$ M PyY ihtiva eden sulu çözeltiye, hazırlanan substrat belli bir süre daldırılarak filmler hazırlanmıştır. PyY’nin SA kaplı cam yüzeyine adsorbe edilmesi ile hazırlanan filmlere ait absorpsiyon spektrumları Şekil 4.4.6.3’de verilmiştir.



Şekil 4.4.6.3. SA’in Y-tipi LB filmleri üzerine $1,0 \times 10^{-6}$ M PyY’nin zamana bağlı adsorpsiyonu sonucu oluşan ince filmlerin absorpsiyon spektrumları

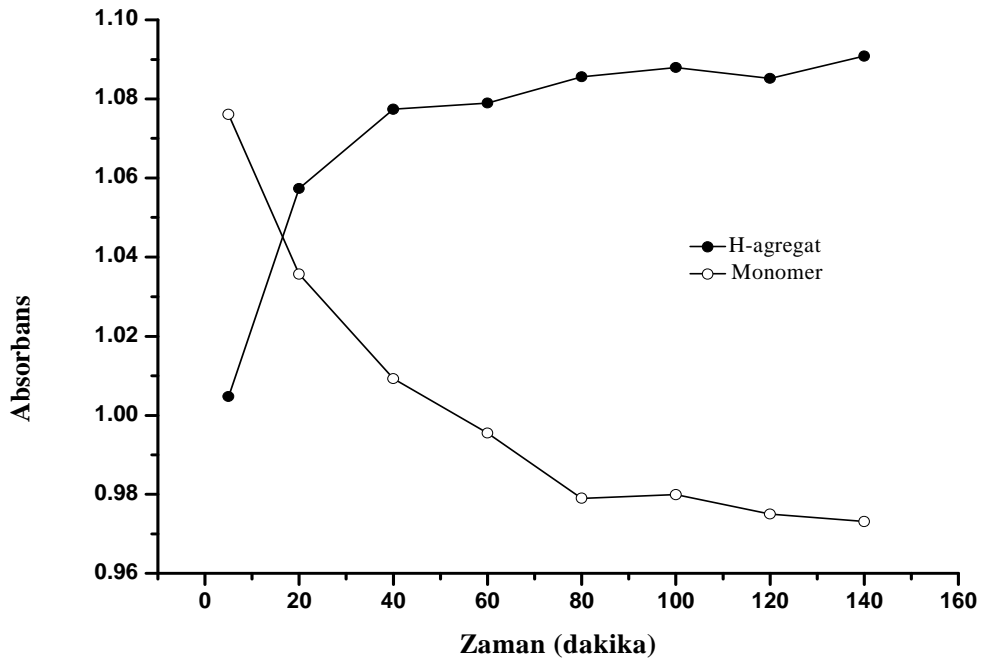
Burada substratın 5,0 dakika çözeltiliye daldırılmasıyla hazırlanan filmin absorpsiyon spektrumu incelendiğinde, absorpsiyon maksimumu 549 nm’de olan ana monomer bandı ile bu banda kıyasla daha kısa dalga boylu bölgede şiddeti monomer bandına göre daha zayıf PyY’nin H-agregat bandının oluştuğu belirlenmiştir. Bu bandın absorpsiyon maksimumu 517 nm’de oluşmuştur. Şekil 4.4.5.9’da verilen absorpsiyon

spektrumundan bu konsantrasyonda PyY'nin sulu çözeltilerinde monomerik formda olduğu ve absorpsiyon maksimumunun 549 nm'de olduğu belirlenmiştir. Bu sonuçlardan PyY moleküllerinin bu katı yüzeye adsorbe olmaları sonucunda moleküllerin dağılımında meydana gelen değişikliğin sonucu olarak agregat yapılar oluşmuştur. Şekil 4.4.6.3'de verilen diğer spektrumlar dikkatle incelendiğinde, substratın çözelti içinde kalma zamanına bağlı olarak, PyY'nin absorpsiyon özelliğinde bazı spektral değişikliklerin olduğu göze çarpmaktadır. Bekleme zamanının artışıyla monomer ve H-agregat bandının şiddeti artarken aynı zamanda birbirine göre dengelerinde bir değişiklik meydana gelmiştir. Adsorpsiyon zamanının artışı agregat bandının monomer bandına göre daha fazla artmasını başka bir ifadeyle agregat türlerinin artmasına neden olmuştur. Ayrıca adsorpsiyon zamanı H-agregat yapıları artırdığı gibi, bu agregat yapıların bant maksimumunun 517 nm'den 512 nm'ye kaymasına neden olmuştur. PyY'nin monomer ve H-agregat yapısının adsorpsiyon zamanına bağlı olarak gözlenen değişiklik, bu yapıların maksimum absorbanslarının adsorpsiyon zamanına göre grafik edilmesiyle daha iyi bir şekilde incelenebilir. PyY için çizilen bu grafik Şekil 4.4.6.4'de verilmiştir.



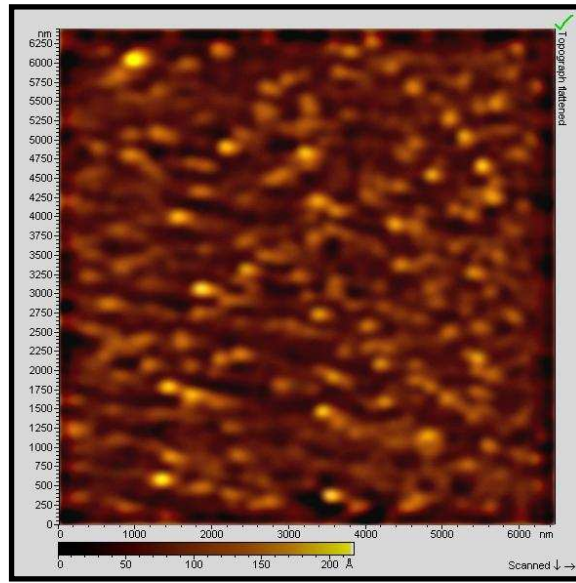
Şekil 4.4.6.4. PyY'nin monomer ve agregat bandının absorpsiyon şiddetinin zamanla değişimi

Şekil 4.4.6.4’de verilen grafiğe göre PyY’nin SA kaplı yüzeye adsorpsiyonu hem monomer hem de agregat açısından yaklaşık 40’ıncı dakikaya kadar hızlı bir şekilde artmıştır. Bu dakikadan sonra adsorpsiyon hızının dengeye ulaştığı anlaşılmıştır. PyB için verilen grafik dikkate alındığında, PyB için adsorpsiyonun yaklaşık 60’ıncı dakikaya kadar hızlı bir şekilde olduğu daha sonra sabit hale geldiği belirlenmiştir. Bu durum pyronin bileşiklerinin kimyasal yapısı dikkate alınarak değerlendirilebilir. Daha küçük yapıya sahip PyY bileşiklerinin daha hızlı adsorbe olduğu ortadadır. Şekil 4.4.6.3’de verilen adsorpsiyon spektrumlarında dikkat edilmesi gereken bir nokta ise artan adsorpsiyon zamanıyla monomer-agregat dengesinin değişmesidir. Adsorpsiyon spektrumlarında zamanla PyY’nin monomer bandı azalırken, H-agregat bandının arttığı belirlenmiştir. Bu değerlendirme yapılırken spektrumlar tek tek ele alınmıştır. Bu işlem yapılırken filmlere ait adsorpsiyon spektrumları 535 nm’de normalize edilerek adsorpsiyon bantlarındaki zamanla meydana gelen değişiklik incelenmiştir. PyY için normalize spektrumlarından monomer ve H-agregat bantlarının absorbansı adsorpsiyon zamanına karşı grafik edilmiştir. Bu durum Şekil 4.4.6.5’de verilmiştir.



Şekil 4.4.6.5. PyY’nin monomer-agregat dengesinin adsorpsiyon zamanıyla değişimi

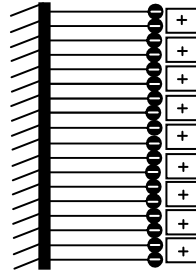
Şekil 4.4.6.5 dikkate alındığında, başlangıçta baskın olan monomer bandının adsorpsiyon zamanıyla şiddeti azalırken, H-agregatın şiddetinin arttığı belirlenmiştir. Yaklaşık 15'inci dakika civarlarında ortamda bulunan monomer ve H-agregat bantlarının absorpsiyon değerlerinin birbirine eşit olduğu görülmektedir. Ayrıca çizilen grafikten adsorpsiyon zamanıyla agregat bandının şiddeti başlangıçta (yaklaşık 40'ıncı dakikaya kadar) hızlı bir ivme ile daha sonra daha yavaş olarak arttığı belirlenmiştir. Bunun tersi monomer bandı için gözlenmiştir. Kısaca konsantrasyon artışıyla PyY moleküllerinin SA kaplı cam yüzeyine adsorpsiyonu artarken, aynı zamanda bu durum PyY moleküllerinin agregasyona uğramasına neden olmuştur. Ayrıca agregasyon miktarının artması absorpsiyon bant maksimumunun yaklaşık 5,0 nm kırmızıya kaymasına sebep olmuştur. PyY moleküllerinin modifiye yüzeylerde nasıl organize olduğunu belirlemek amacıyla hazırlanan filmlerin yüzey morfolojileri AFM kullanılarak incelenmiştir. PyY'nin sulu çözeltiden Y-tipi SA kaplı normal cam yüzeyine 140 dakika adsorpsiyonu sonucu hazırlanan H-agregat filminin yüzey görüntüsü Şekil 4.4.6.6'da verilmiştir



Şekil 4.4.6.6. PyY moleküllerinin Y-tipi SA kaplı cam yüzeyine 140 dakika adsorpsiyonu sonucu hazırlanan filmin yüzey görüntüsü

Şekil 4.4.6.6’da verilen AFM görüntüsü incelendiğinde PyY moleküllerinin yüzeyde belirli boyutlarda agregat kümeleri oluşturduğu belirlenmiştir. Hazırlanan bu filmde oluşan agregat yapıların homojen bir şekilde dağıldığı belirlenmiştir. Saf PyY moleküllerinin bir araya gelerek oluşturduğu bu yapılar, PyY’nin floresans özelliği olmayan H-agregatlarıdır. Bu durum daha önceki bölümlerde PyY için verilen yüzey görüntülerine oldukça uygun olduğu tespit edilmiştir. Oluşan bu agregat kümelerin çapı yaklaşık 200 nm dir.

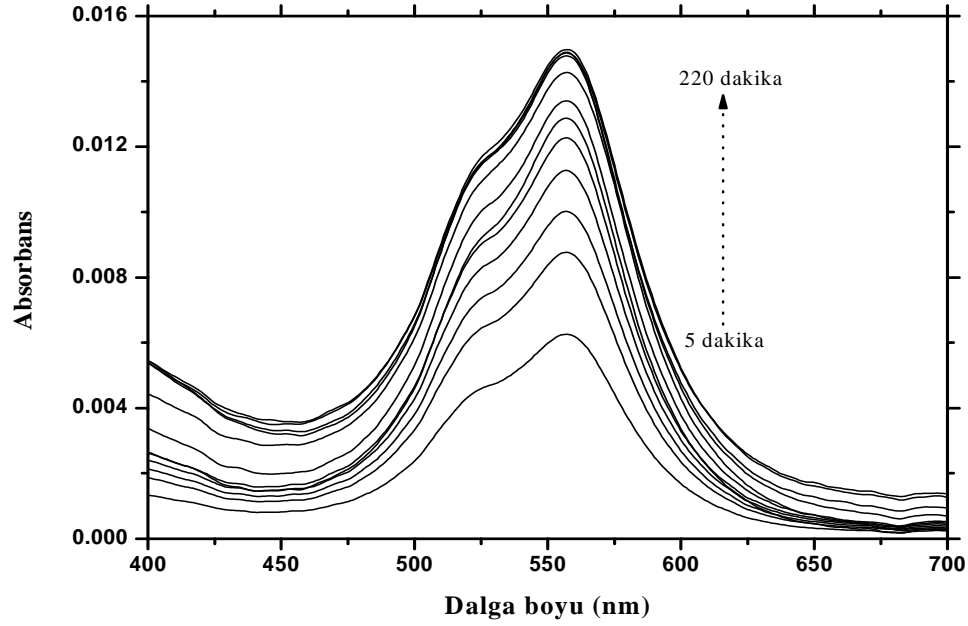
Pyronin bileşiklerinin nötral olan film yüzeyine adsorpsiyonunun incelenmesinin ardından hava–su ara yüzeyinde oluşan SA film tabakasının hidrofobik cam yüzeyine Y-tipi LB filmleri oluşturacak şekilde transferiyle, negatif yüzey yüküne sahip filmler hazırlanmıştır. Pyronin bileşiklerinin sulu çözeltiden bu şekilde hazırlanan filmlerin yüzeyine zamana bağlı adsorpsiyonu incelenmiştir. Pyronin bileşiklerinin belli bir yüzey yüküne sahip filme adsorbe olması durumu aşağıdaki gibi şematize edilebilir (Şekil 4.4.6.7).



Şekil 4.4.6.7. Pyronin (\oplus) bileşiklerinin hidrofobik cam yüzeyine transfer edilen SA(\ominus) tek tabaka filminin yüzeyine adsorpsiyonu

SA moleküllerinin hidrofobik hidrokarbon zincir kısmı, hidrofobik cam yüzeyine doğru, COO⁻ grupları havaya doğru gelecek şekilde kaplanmıştır. Katyonik karektere sahip pyronin bileşikleri, negatif yüzeye elektrostatik çekim kuvvetinden dolayı adsorplanacaktır. Yapılan çalışmalarda bu şekilde hazırlanan yüzeylere dye bileşiklerinin adsorpsiyonu, yüzeydeki yük yoğunluğuna bağlı olarak değişiklik göstermiştir (Tian *et al.* 2003). Hazırlanan substrat, pyronin bileşiklerinin $1,0 \times 10^{-6}$ M

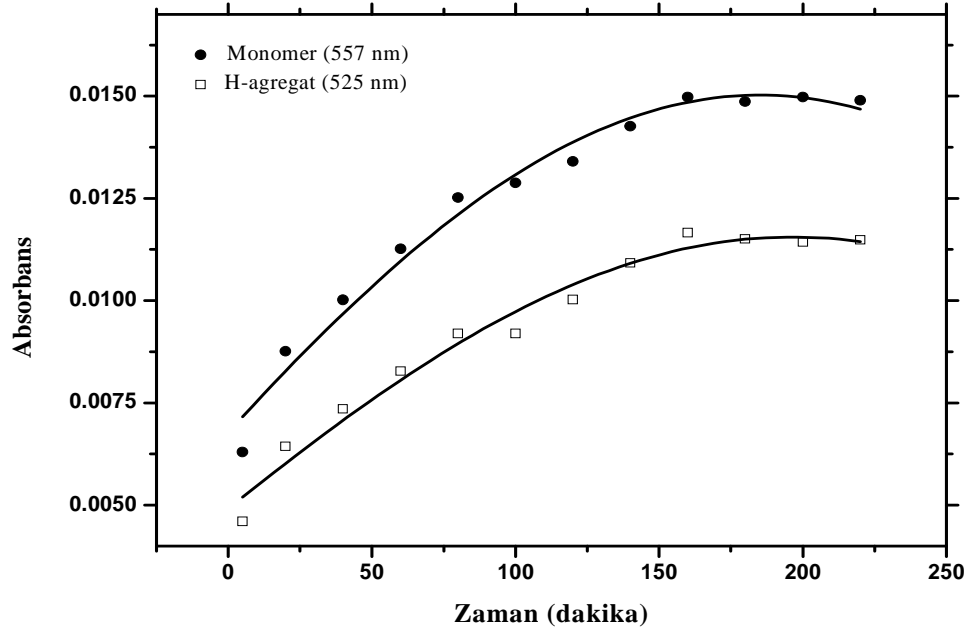
çözeltilerinin içine belirli bir süre daldırılarak bu bileşiklerin yüzeye tutunmasıyla film yapıları oluşturulmuştur. Bu şekilde hazırlanan PyB filmlerinin absorpsiyon spektrumları Şekil 4.4.6.8’de verilmiştir.



Şekil 4.4.6.8. PyB moleküllerinin, hidrofobik cam yüzeyinde oluşturulan SA film tabakasına zamana bağlı olarak adsorplanmasıyla hazırlanan filmlerin absorpsiyon spektrumları

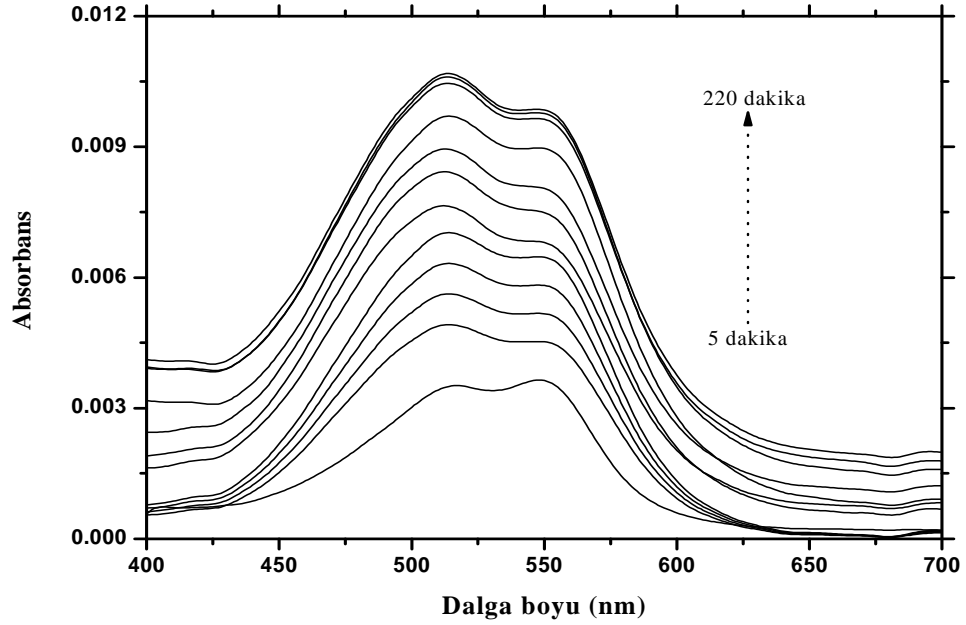
Şekil 4.4.6.8’de verilen absorpsiyon spektrumları 5, 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180, 200 ve 220 dakika daldırma sürelerinde film yüzeyine adsorplanan PyB moleküllerine aittir. Çünkü 400-700 nm arasında SA moleküllerinin ve ferik sitratın herhangi bir absorpsiyonu söz konusu değildir. PyB moleküllerinin 5,0 dakika adsorpsiyonu sonucu hazırlanan filmin absorpsiyon spektrumu incelendiğinde, monomer bandının absorpsiyon maksimumu 557 nm’de oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca monomer bandının yanı sıra, 525 nm’de bir absorpsiyon omuzunun olduğu görülmektedir. Absorpsiyon spektrumlarında görülen bu absorpsiyon omuzu muhtemelen PyB moleküllerinin agregasyonundan kaynaklanmaktadır. PyB için 5,0 dakika adsorpsiyon sonucunda elde edilen filmin absorpsiyon spektrumlarının aynı yüksek adsorpsiyon zamanlarında hazırlanan PyB filmleri için de elde edilmiştir. Sadece adsorpsiyon zamanına bağlı olarak film yüzeyinde artan PyB moleküllerinin sayısından dolayı absorbans artmıştır. Bu artışın yaklaşık 160’ıncı dakikaya kadar

doğrusal olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu dakikadan sonra bir dengenin kurulduğu ve filmin absorpsiyonunun değişmediği gözlenmiştir. Bu durum, PyB için 557 nm’de ve 525 nm’deki absorbanslarının adsorpsiyon zamanına karşı grafik edilmesiyle daha detaylı bir şekilde değerlendirilebilir (Şekil 4.4.6.9).



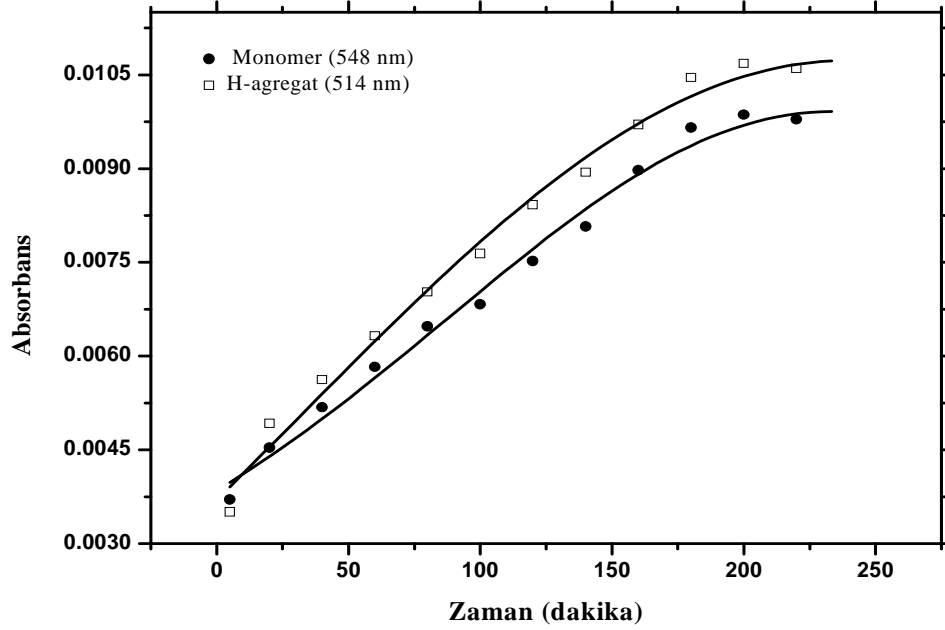
Şekil 4.4.6.9. PyB'nin absorpsiyonunun Y-tipi SA tek tabaka LB filmi ile kaplı substrat yüzeyine adsorplanma zamanına göre değişimi

Şekil 4.4.6.9'dan PyB moleküllerinin adsorpsiyonunun zamanla arttığı ve belirli süre sonra doyuma ulaştığı belirlenmiştir. Adsorpsiyonun hızlı olduğu zaman dilimi 20'inci dakikaya kadar olup, 160'ıncı dakikadan sonra durmuştur. Aynı şartlar altında hazırlanan substrat yüzeyine PyY'nin adsorpsiyonu daldırma zamanının bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. PyY'nin farklı daldırma zamanına bağlı olarak hazırlanan filmlerin absorpsiyon spektrumları Şekil 4.4.6.10'da verilmiştir.



Şekil 4.4.6.10. PyY moleküllerinin, hidrofobik cam yüzeyinde oluşturulan SA film tabakasına zamana bağlı olarak adsorplanmasıyla hazırlanan filmlerin absorpsiyon spektrumları

PyB’de kullanılan zaman dilimi PyY adsorpsiyonu için de aynen kullanılmıştır. PyY’nin sahip olduğu süstitüe grupları bakımından PyB’den farklı olmasından dolayı daha kolay agregasyona uğramaktadır. Hazırlanan substrat PyY’nin sulu çözeltisine 5,0 dakika daldırılması sonucu oluşan filmin absorpsiyon spektrumu incelendiğinde, görünür bölgede elde edilen spektrumunda iki absorpsiyon bandının oluştuğu belirlenmiştir. Bu bantların maksimumları sırasıyla 548 nm ve 517 nm’de oluşmuştur. 548 nm yer alan absorpsiyon bandı, PyY’nin monomer bandı iken, 517 nm’de yer alan absorpsiyon bandı ise PyY’nin H-agregat bandıdır. Bu spektrumda monomer bandının şiddetinin H-agregat bandının şiddetinden daha fazla olması, film yüzeyinde monomerik türlerin daha baskın olduğunu göstermektedir. Adsorpsiyon zamanının artırılmasıyla, absorpsiyon spektrumlarında agregasyonun arttığı belirlenmiştir. Bu durum dye, bileşiklerinin yüksek konsantrasyonlarda agregasyona uğramalarının bir sonucudur. Hazırlanan filmlerde monomer ve H-agregat bandının daldırma zamanıyla nasıl değiştiği, bu absorpsiyon bantlarının maksimum absorbans değerleriyle daldırma zamanı arasında çizilecek bir grafikte daha iyi belirlenebilir (Şekil 4.4.6.11).



Şekil 4.4.6.11. PyB'nin monomer ve H-agregat bantlarının absorbans değerleri ile adsorpsiyon zamanı arasındaki ilişki

Şekil 4.4.6.11'da verilen grafikten PyY moleküllerinin adsorpsiyon süresinin artmasıyla substratın yüzeyine daha fazla adsorbe olduğu belirlenmiştir. Bu adsorpsiyonun yaklaşık 180'inci dakikaya kadar oldukça hızlı gerçekleştiği daha sonra bir denge kurulduğu anlaşılmıştır. Bu kısımda belirtilen işlemler sonucunda pyronin moleküllerinin hazırlanan substratlara adsorpsiyonu, adsorpsiyon zamanıyla arttığı ve belli bir süre sonra bir denge kurulduğu gözlenmiştir. Bu denge PyB durumunda daha kısa sürede gerçekleşmektedir. Ayrıca nötral yüzey yüküne sahip filmlerde pyronin bileşiklerinin adsorpsiyonu daha kısa surede dengeye ulaşmaktadır. Bu durum negatif yüklü yüzeye sahip substrata pyroninlerin adsorpsiyonu daha düzenli bir şekilde oluştuğu için daha yavaş gerçekleşmektedir. Diğer filmde ise oluşan adsorpsiyonun rastgele olduğu tahmin edilmektedir. Bunun yanı sıra yüzeylerde pyroninlerin fazla biriktirilmesi, PyY'de moleküler agregasyonu artırırken, PyB'de ise sadece filmin absorbansını artırmaktadır.

5. SONUÇ

Sonuç olarak, pyronin bileşiklerinin polimerlerle birlikte cam yüzeyinde film yapıları farklı yöntemler kullanılarak oluşturulmuştur. Bu filmler hazırlanırken hem polimerlerin (PSS, PVA ve PVS) hem de pyronin bileşiklerinin konsantrasyonu değiştirilerek filmler elde edilmiştir. Bu şekilde hazırlanan pyronin/polimer filmlerinin fotofiziksel özellikleri absorpsiyon ve floresans spektroskopisi teknikleriyle incelenmiştir. Elde edilen spektral verilerden filmlerde pyronin konsantrasyonu ve polimer konsantrasyonu değiştirilerek filmin fotofiziksel özellikleri değiştirilebilmiştir. Sabit pyronin ($2,5 \times 10^{-5}$ M) konsantrasyonlarında PSS ($2,0 \times 10^{-7}$ M'dan $1,0 \times 10^{-4}$ M'a), PVA (5,0 mg/ml'den 30,0 mg/ml'ye) ve PVS (5,0 mg/ml'den 10,0 mg/ml'ye) polimerlerin konsantrasyonları değiştirilerek hazırlanan SC filmlerinde, polimerlerin konsantrasyonlarının artırılmasıyla pyronin bileşiklerinin monomerik formlarının oluştuğu, bunun aksine düşük polimer konsantrasyonlarında H-agregat yapılarının oluştuğu belirlendi. Polimer konsantrasyonlarının artışına bağlı olarak pyronin bileşiklerinin monomer bantlarının maksimumlarının kırmızıya kaydığı belirlenmiştir. Bunların yanı sıra sabit polimer konsantrasyonlarında pyronin bileşiklerinin konsantrasyonları değiştirilerek SC, DC ve CC filmleri hazırlandı. PSS'de, pyronin bileşiklerinin seyreltik şartlarda hazırlanan SC filmlerinde bu bileşikler monomerik bir karakterde iken konsantrasyonun artırılması pyroninlerin H-agregat yapılarının oluşmasına neden olmuştur. Oluşan agregat yapılar için hesaplanan α açısı, eksiton teorisiyle belirlenen ve H-agregatlar için uygun sınır açısı değerleri arasında yer aldığı belirlenmiştir. Hazırlanan filmlerin floresans özelliği incelendiğinde, monomer filmlerin floresans özelliğe sahip iken, H-agregat yapılarının oluştuğu filmlerde floresans kuvvetlenmesinin olduğu ve emisyon dalga boyunun kaydığı belirlenmiştir. Ayrıca H-agregat yapılar, filmlerde pyronin bileşiklerinin floresans ömürlerinde bir azalmaya neden olmuştur. SC filmlere göre daha kalın film hazırlamaya imkân tanıyan DC ve CC filmlerinden elde edilen spektral veriler ışığında, PSS ortamında pyronin bileşiklerinin hem monomer hem de H-agregat yapılarının absorpsiyon maksimumlarının kırmızıya kaydığı belirlendi. Buna ilaveten daha kalın filmlerde (DC ve CC) pyronin bileşiklerinin agregat yapılarının daha baskın olduğu aynı şartlarda ve aynı konsantrasyonda hazırlanan pyronin filmlerinin absorpsiyon

spektrumlarının kıyaslanmasıyla anlaşılmıştır. Ayrıca bu filmlerin floresans bant maksimumlarının film kalınlığıyla orantılı bir şekilde kaydığı belirlenmiştir. Yapılan AFM çalışmasında PyB'nin monomerik filmlerde ince fiberler şeklinde olduğu belirlenirken, agregat filmlerinde bu fiberlerin kısaldığı ve daha genişlediği gözlenmiştir. Bunun sonucu olarak PyB H-agregat yapılarının bu moleküllerin PSS zincirleri üzerine adsorplanmasıyla büyüdüğü belirlenmiştir. PyY'nin H-agregat yapıları ise hem PSS polimeri üzerinde hem de bu polimerin zincirleri arasında küresel bir şekilde büyüdüğü anlaşılmıştır.

Pyronin bileşiklerinin PVA ile etkileşiminde, seyreltik şartlarda hazırlanan SC filmlerinde pyronin bileşikleri monomerik bir davranış gösterirken, konsantrasyonun artışıyla bu bileşiklerin H-agregat yapılarının olduğu belirlenmiştir. Bu sistemde oluşan agregat yapılar için hesaplanan α açıları, eksiton teorisiyle uyumlu olduğu belirlenmiştir. Spesifik olarak, PyY'nin filmlerinde oluşan agregat yapının iki absorpsiyon bandına sahip olduğu anlaşılmıştır. Hazırlanan SC filmlerin floresans özelliği incelendiğinde, monomer filmleri floresans özellik gösterirken, filmlerde H-agregat yapının oluşması floresans şiddetinde bir azalmaya ve emisyon dalga boyunun maksimumunun değişmesine neden olmuştur. Bu filmlerin floresans ömür değerlerini hesaplamak için alınan floresans durulma spektrumlarında, monomerik filmler için tek eksponansiyel durulmanın elde edilmesi, monomerik pyronin moleküllerinin PVA matriksinde homojen bir çevreye sahip olduğunu göstermiştir. Bunun yanı sıra, H-agregat'ın olduğu filmlerde monomerlere ait floresans ömürlerin kısaldığı da belirlenmiştir. Pyronin/PVA sisteminin DC ve CC filmlerinde ise PVA ortamında pyronin bileşiklerinin hem monomer hem de agregat yapılarının absorpsiyon maksimumları değişmiştir. Buna ilaveten daha kalın filmlerde pyronin bileşiklerinin agregat yapılarının daha baskın olduğu DC ve CC filmlerinin absorpsiyon spektrumlarının kıyaslanmasıyla anlaşılmıştır. Pyronin/PVA karışımının monomer ve H-agregat özelliğe sahip SC filmlerinin yüzeyi incelendiğinde, PyB ve PyY'nin monomerik filmleri saf PVA yüzeyi ile aynı morfolojiye sahip olduğu belirlenmiştir. PyB'nin H-agregatlarının PVA zincirleri üzerinde ve polimer zincirleri arasında kalın

şeritler şeklinde oluşmuştur. PyY'nin H-agregatlarının küresel bir şekilde PVA polimer zincirleri arasında büyüdüğü belirlenmiştir.

Pyronin bileşiklerinin PVS ile birlikte hazırlanan filmlerinde, bu bileşiklerin seyreltik şartlardaki SC filmlerinde, monomerik bir davranışa sahipken, yüksek konsantrasyonlarda H-agregat yapıların oluştuğu belirlenmiştir. Spesifik olarak PyY'nin filmlerinde oluşan agregat yapılarda homojen bir dizilime sahip olmadığı anlaşılmıştır. Bu durumdan dolayı H-agregat bandının elde edildiği konsantrasyonlarda agregat yapının absorpsiyon maksimumu konsantrasyon artışına bağlı olarak değişmiştir. Hazırlanan SC filmlerin floresans özelliği incelendiğinde, monomer filmlerin floresans özelliğe sahip olduğu, H-agregat yapıların bulunduğu filmlerde ise floresans şiddetinde bir azalmanın olduğu ve bunun yanı sıra emisyon dalga boyunun kaydığı belirlenmiştir. Ayrıca H-agregat yapıların oluştuğu, hesaplanan α açısıyla desteklenmiştir. H-agregat'ın filmlerde oluşması, monomerlere ait floresans ömrünü azaltmıştır. Bunun yanı sıra pyronin monomerleri için PVS matriksinde hesaplanan floresans ömrünün, diğer polimer matrikslerde hesaplanan değerlerden daha düşük olduğu belirlenmiştir. Pyronin/PVS sisteminin DC ve CC filmlerinde pyronin bileşiklerinin SC filmlerine göre hem monomer hem de agregat yapılarının absorpsiyon maksimumları kaymıştır. Film kalınlığının artması H-agregasyonu daha da artırmıştır. Pyronin/PVS karışımının monomerik ve H-agregat filmlerinin yüzey morfolojisinin incelenmesi neticesinde monomerik filmlerinin yüzey morfolojisi saf PVS'nin yüzey morfolojisi ile hemen hemen aynı olduğu belirlenmiştir. PyB'nin H-agregat yapıların PVS polimer zincirleri üzerinde uzun fiberler şeklinde büyüdüğü, PyY'nin H-agregat yapıları ise daha dar ve daha uzun fiberler gibi olduğu anlaşıldı.

Pyronin bileşiklerinin LB matriksindeki moleküler davranışı da spektroskopik tekniklerle incelenmiştir. Saf pyronin bileşikleri ile hazırlanamayan LB filmleri, amfifilik özelliğe sahip SA moleküllerinin yardımıyla kolaylıkla karışık LB filmler (mixed LB film) olarak hazırlanmıştır. Yapılan yüzey basıncı-alan (π -A) izoterm çalışmaları, pyronin bileşiklerinin LB sisteminde oluşturulan filmlerde farklı etkileşimler içerisinde olduğu belirlenmiştir. Gerek transfer oranları olsun, gerekse

tabaka sayısına karşı belli dalga boylarında alınan absorbanslarıyla çizilen grafiklerin doğrusal bir ilişki içerisinde olması, hazırlanan pyronin/SA karışık LB filmlerinin katı yüzeye başarıyla transfer edildiğini göstermiştir. Ayrıca hava-su ara yüzeyinde hazırlanan bu LB filmlerin tekrar tekrar açılıp sıkıştırılması neticesinde her defasında yüzey alanı kaybının çok az olması (yaklaşık %5-10), hazırlanan bu filmlerin dayanıklılığını ve kalitesini göstermektedir. Pyronin moleküllerinin LB filmdeki davranışını belirlemek amacıyla bu bileşiklerin çözelti ortamındaki davranışları dikkate alınarak gerekli yorumlar yapılmıştır. Yapılan spektroskopik çalışmalarda, PyB'nin LB sisteminde kısmen agregasyona uğradığı, buna karşın PyY'nin çok daha fazla agregasyona uğradığı belirlenmiştir. Çözelti ortamında PyB'nin seyreltik şartlarda monomer formda olduğu ve konsantrasyon artışıyla J-tipi bir agregasyonun olduğu belirlenmiştir. Bu durum PyY'de ise seyreltik şartlarda bu bileşiğin monomerik formu baskınken, konsantrasyon artışıyla H-tipi bir agregasyonun spektral sonuçlar ile hesaplanan floresans ömür değerlerinden belirlenmiştir. Ayrıca PyY monomeri için hesaplanan floresans ömrünün, LB filmlerde çözeltiliye göre daha kısa olduğu anlaşılmıştır. LB filmlerde bir agregasyonun olduğu alınan AFM görüntüleriyle desteklenmiştir. Belirli konsantrasyonlardaki pyronin bileşiklerinin SA ile hazırlanan SC filmlerinde, seyreltik pyronin konsantrasyonlarında pyronin moleküllerinin monomer halde olduğu ve daha yüksek konsantrasyonlarında H-agregat yapılarının olduğu floresans çalışmasıyla belirlenmiştir. Pyronin bileşikleri için bu durum hesaplanan floresans ömürlerle desteklenmiştir. Ortamda floresans özelliği olmayan agregat yapı, pyronin monomerlerinin floresans ömürlerinde azalmaya neden olmuştur.

Ayrıca pyronin bileşiklerinin LB filmleri, alt fazdan amfifilik molekülün yüzeyine adsorpsiyonu ile hazırlanmıştır. Bu amaçla 1.0×10^{-6} M pyronin bileşiklerini (çözelti fazında monomer) içeren bir alt fazdan SA molekülünün tek tabaka filmi, zamanın bir fonksiyonu olarak hava-su ara yüzeyinde oluşturulmuştur. Pyronin alt fazı yüzeyinde belirli sürelerde bekletilen SA tek tabaka filminin zamanla yüzey alanının büyüdüğü çekilen izotermelerden ve hesaplanan limit yüzey alanından belirlenmiştir. Bu durum pyronin moleküllerinin SA molekülleri arasına bekleme süresine paralel olarak yerleştiğini göstermiştir. Bu şekilde oluşturulan tek tabaklar hem hidrofilik hem de

hidrofobik cam yüzeyine transfer edilmiştir. Hazırlanan bu filmlerin absorpsiyon ve floresans spektroskopisi teknikleriyle yapılan analizlerinde, PyB moleküllerinin zamanla artacak şekilde SA moleküllerinin arasına girdiğini ve zamanla yüzeyde artan PyB konsantrasyonuyla agregasyonun kısmen arttığı belirlenmiştir. PyY bileşiği için bu durum daha farklı olup, zamanla SA molekülleri arasına yerleşen PyY moleküllerinin sayısı artarken aynı zamanda agregasyonun da arttığı anlaşılmıştır.

Yapılan başka bir çalışmada ise, SA tek tabaka filmiyle modifiye edilen hidrofobik ve hidrofilik cam yüzeyine pyronin bileşiklerinin çözelti ortamından adsorpsiyonu zamanın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. PyB moleküllerinin her iki yüzeye de zaman bağlı olarak artarak adsorbe olduğu alınan absorpsiyon spektrumlarıyla belirlenmiştir. PyY için farklı sonuçlar elde edilmiştir. Kısa adsorpsiyon zamanlarında monomerik bir şekilde yüzeye adsorplanan PyY moleküllerinin, adsorpsiyon zamanının artmasıyla agregat formlarının oluştuğu belirlenmiştir. Ayrıca hidrofobik yüzeye Y-tipi bir filmi oluşturulan SA moleküllerinin sağladığı yüzey yükü, pyronin moleküllerinin adsorpsiyonunu oldukça yavaşlatmış olup, daha düzenli film tabakası hazırlamaya imkân tanımıştır. Bunun aksine hidrofilik yüzeye Y-tipi LB filmi oluşturulan nötral SA yüzeyine pyroninlerin adsorpsiyonunun oldukça hızlı ve rastgele olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

- Acemioğlu, B.**, Arık, M., Onganer, Y. Solvent effect on nonradiative process of pyronin B in protic and aprotic solvent systems. *J. Luminescence*, 2002, 97, 153-160.
- Acharya, S.**, Parichha, T.K, Talapatra, G.B. Phothophysical properties of hexamethoxytriphenylene mixed with stearic acid assembled in Langmuir-Blodgett films. *J. Luminescence*, 2002, 96, 177-184.
- Ahuja, R. C.**; Caruso, P.; Möbius, D.; Wildburg, G.; Ringsdorf, H.; Philip, D.; Preece, J. A.; Fraser, J. Molecular organization via ionic interactions at interfaces. 1. Monolayers and LB films of cyclic bisbipyridinium tetracations and dimyristoylphosphatidic acid. *Langmuir*, 1993, 9, 1534-1544.
- Al-Soufi, W.**, Reija, B., Novo, M., Felekyan, S., Kühnemuth, R., Seide, C.A.M. Fluorescence Correlation Spectroscopy, a Tool to Investigate Supramolecular Dynamics: Inclusion Complexes of Pyronines with Cyclodextrin. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 8775-8784.
- Berlepsch, H.V.**, Kirstein, S., Hania, R., Didraga, C., Pugzlys, A., Böttcher, C. Stabilization of Individual Tabular J-Aggregate by Poly(vinyl alcohol). *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 14176-14184.
- Biswas S.**, Bhattacharjee, D., Nath, R.K., Hussain, S. A. Formation of complex Langmuir and Langmuir-Blodgett films of water soluble rosebengal. *J. Colloid and Interface Sci.*, 2007, 311, 361-367..
- Bosshard, C.**, Sutter, K., Pretre, P., Hulliger, J., Flörsheimer, M., Kaatz, P., Gunter, P. Organic Nonlinear Optical Materials; *Gordon and Breach Science Publishers SA: Basel, Switzerland*, 1995.
- Bujdak, J.**, Iyi, N. Molecular Orientation of Rhodamine Dyes on Surfaces of Layered Silicates. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 4608-4615.
- Bujdak J.**, Iyi N. Molecular aggregation of rhodamine dyes in dispersions of layered silicates: influence of dye molecular structure and silicate properties. *J. Phys. Chem. B.*, 2006, 110, 2180-.2186.
- Chovelon, J.M.**, Gaillard, F., Wan, K., Jaffrezic-Renault, N. Influence of the Surface Pressure on the Organization of Mixed Langmuir-Blodgett Films of Octadecylamine and Butyrylcholinesterase. 2. Film Transferred onto Silica Support. *Langmuir*, 2000, 16, 6228-6232.
- Cheng, Y.**, Song, W., Cheng, J., Zhao, B. Studies on the structure and miscibility of mixed Langmuir-Blodgett films of a double armed dibenzo-18-crown ether with stearic acid. *J. Colloid and Interface Sci.*, 2007, 307, 447-454.
- Como, E.D.**, Loi, M.A., Murgia, M., Zamboni, R., Muccini, M. J-aggregate in α -Sexithiophene Submonolayer Films on Silicon Dioxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 4277-4281.
- Daintith J.** A Dictionary of Chemistry. Oxford University Press, Fourth Ed., New York, 2000.
- Dahne, L.** Self-Organization of Polymethine Dyes in Thin Solid Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, 117, 12855-12860.
- Delaire, J. A.**; Nakatani, K. Linear and Nonlinear Optical Properties of Photochromic

- Molecules and Materials. *Chem. Rev.* 2000, *100*, 1817-1845
- Dutta, A. K.**, Misra, T.N., Pal A. J. A Spectral Study of Aggregates of Chrysene in an Ethanol-Water Mixture and in Langmuir-Blodgett Films. *J. Phys. Chem.*, 1994, *98*, 4365-4367.
- Dutta, A. K.**, Salesse, C. A Spectroscopic and Epifluorescence Microscopic Study of (Hexadecanoylamino)fluorescein Aggregates at the Air-Water Interface and in Langmuir-Blodgett Films. *Langmuir*, 1997, *13*, 5401-5408.
- Dutta, A. K.**, Misra, T.N., Pal A. J. A Spectroscopic Study of Nonamphiphilic Pyrene Assembled in Langmuir-Blodgett Films: Formation of Aggregates. *Langmuir*, 1996, *12*, 459-465.
- Dutta, A. K.** A steady state fluorescence study of nonamphiphilic N,N'-bis (2,6-dimethylphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic diimide in supramolecular Langmuir-Blodgett assemblies. *Journal of Photochemistry and photobiology A Chemistry*, 1998, *114*, 145-150.
- Dutta, A. K.** Aggregation-Induced Reabsorption of p-Quaterphenyl Assembled in Langmuir-Blodgett Films: A Fluorescence Study. *J. Phys. Chem.*, 1995, *99*, 14758-14763.
- Dutta, A. K.**, Misra, T.N., Pal A. J. Aggregation-Induced Reabsorption of p-Terphenyl in Langmuir-Blodgett Films: A Spectral Study. *J. Phys. Chem.*, 1994, *98*, 12844-12848.
- Dutta, A. K.** Characterization of Aggregates of Nonamphiphilic Anthracene Assembled in Ultrathin Supramolecular Langmuir-Blodgett Films. *Langmuir*, 1997, *13*, 5678-5684.
- Dutta, A. K.** Spectroscopic Studies of Nonamphiphilic Coronene Assembled in Langmuir-Blodgett Films: Aggregation-Induced Reabsorption Effects. *Langmuir*, 1998, *14*, 3036-3040.
- Dutta, A. K.** Spectroscopic Study of Nonamphiphilic 2,2'-p-Phenylenebis(5-phenyloxazol) (POPOP) Assembled in Supramolecular Langmuir-Blodgett Films. *J. Phys. Chem. B*, 1997, *101*, 569-575.
- Dutta, A. K.**, Kamada, K., Ohta, K. Langmuir-Blodgett Films of Nonamphiphilic N,N'-Bis(2,5-di-tert-butylphenyl)-3,4,9,10-perylenedicarboximide: A Spectroscopic Study. *Langmuir*, 1996, *12*, 4158-4164.
- Dutta, A. K.** Spectroscopic Study of Nonamphiphilic Carbazole Assembled in Langmuir-Blodgett Films: Aggregation Induced Reabsorption Effects. *Langmuir*, 1996, *12*, 5909-5914.
- Dutta, A. K.**, Vanoppen, P., Jeuris, K., Grim, P. C. M., Pevenage, D., Salesse, C., Schryver, F. C. D. Spectroscopic, AFM, and NSOM Studies of 3D Crystallites in Mixed Langmuir-Blodgett Films of N,N'-Bis(2,6-dimethylphenyl)-3,4,9,10-perylenetetracarboxylic Diimide and Stearic Acid. *Langmuir*, 1999, *15*, 607-612.
- Erbil, H.Y.** Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces. Blackwell Publishing Ltd., 2006.
- Fox, M.** Optical Properties of Solids. Oxford Univ. Press, New York, 2001.
- Fujimoto, J.**, Petri, D. F. S. Adsorption Behavior of Carboxymethylcellulose on Amino-Terminated Surfaces. *Langmuir*, 2001, *17*, 56.
- Furuki, M.**, Wada, O., Pu, L.S., Sato, Y., Kawashima, H., Tani, T. Fabrication and Femtosecond Optical Response of Langmuir-Blodgett Films with TwoDimensional J-Aggregates. *J. Phys. Chem. B*, 1999, *103*, 7607-7612.

- Hada, H.**, Hanawa, R., Haraguchi, A., Yonezawa, Y. Preparation of J Aggregate of Cyanine Dyes by means of the Langmuir-Blodgett Technique. *J. Phys. Chem.*, 1985, 89, 560-562.
- Higgins, D.A.**, Kerimo, J., Bout, D.A.V., Barbara, P.F. A Molecular Yarn: Near-Filed Optical Studies of Self-Assembled, Flexible, Fluorescent Fibers. *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, 118, 4049-4058.
- Higgins, D.A.**, Reid, P.J., Barbara, P.F. Structure and Exciton Dynamics in J-Aggregates Studied by Polarization-Dependent Near-Filed Scanning Optical Microscopy. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 1174-1180.
- Higgins, D.A.**, Barbara, P.F. Excitonic Transitions in J-Aggregates Probed by Near-Filed Scanning Optical Microscopy. *J. Phys. Chem.*, 1995, 99, 3-7.
- Hornig, M.L.** Ph.D. Thesis. Texas Tech University, 1992, USA.
- Kamalov, V.F.**, Struganova, I.A., Yosihira, K. Temperature Dependent Radiative Lifetime of J-Aggregates. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 8640-8644.
- Kasha, M.**, Rawls, H.R., El-Bayoumi, M.A. The Exciton Model in Molecular Spectroscopy. *Pure Appl. Chem.*, 1965, 11, 371-392.
- Kawaguchi, M.**, Yamamoto, M., Kato, T. Polymer Adsorption Induced Pattern Formation in Lipid Monolayers Spread at the Air-Water Interface. *Langmuir*, 1998, 14, 2582-2584.
- Kim, S.**, Furuki, M., Pu, L.S., Nakahara, H., Fukuda, K. Multipled Monolayer Assembly of J-Aggregates of Squarrylium Dye with Short Alkyl Chains. *Thin Solid Films*, 1988, 159, 337-344.
- Kim, K.**, Kim, C., Byun, Y. Preparation of a Dipalmitoylphosphatidylcholine/Cholesterol Langmuir-Blodgett Monolayer That Suppresses Protein Adsorption. *Langmuir*, 2001, 17, 5066-5070.
- Kiselyova, O.I.**, Guryev, O.L., Krivosheev, A.V., Usanov, S.A., Yaminsky, I.V. Atomic Force Microscopy Studies of Langmuir-Blodgett Films of Cytochrome P450_{scc}: Hemeprotein Aggregation States and Interaction with Lipids. *Langmuir*, 1999, 15, 1353-1359.
- Kobayashi, T.** J-Aggregates. World Scientific, Singapore, 1996.
- Kushida, M.**, Imaizumi, Y., Harada, K., Sugita, K. Orientation of J-aggregate molecules in Langmuir film and Langmuir-Blodgett films of merocyanine dyes mixed with arachidic acid and n-octadecane and irradiation effect of visible light. *Thin Solid Films*, 2008, 516, 2586-2590.
- Lakowicz, J.R.** Principles of Fluorescence Spectroscopy. Plenum, 1983.
- Lehmann, U.** Adsorbability of dye molecules on Langmuir-Blodgett films of long-chain alkylammonium salts. *Thin Solid Films*, 1992, 221, 298-303.
- Li, X.**, Sinks, L.E., Rybtchinski, B., Wasielewski, M.R. Ultrafast Aggregate-to-Aggregate Energy Transfer within Self-assembled Light-Harvesting Columns of Zinc Phthalocyanine Tetrakis(Perylenediimide). *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, 126, 10810-10811.
- Liu, M.**, Kira, A. Fabrication of J aggregate films in synthetic polyanion matrix and their chemochromism. *Thin Solid Films*, 2000, 359, 104-107.
- Liu, M.**, Kira, A., Nakahara, H. Two-Dimensional Aggregation of a Long-Chain Thiocarbocyanine Dye Monolayer on Polyanion Subphases. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 20138-20142.
- Martin, S.**, Cea, P., Pera, G., Haro, M., Lopez, M.C. Pure and mixed of a nitrostilbene

- derivative at the air-water interface, Langmuir-Blodgett multilayer fabrication, and optical characterization. *Journal of Colloid and interface Science*, 2007, 308, 239-248.
- McRae, E.G.**, Kasha, M. Enhancement of Phosphorescence Ability upon Aggregation of Dye Molecules *J. Chem. Phys.*, 1958, 28, 721.
- McQuarrie, A.**, Donald, A. Quantum Chemistry. Will Valley, California, 1983.
- Meinardi, F.**, Cerminara, M., Sassella, A., Bonifacio, R., Tubino, R. Superradiance in Molecular H Aggregates. *Phys. Rev. Lett.*, 91, 247401-247404.
- Meral, K.** Pyronin B ve Pyronin Y bileşiklerinin polisitren sülfonatlı ortamda fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 2004.
- Misawa, K.**, Ono, H., Minoshima, K., Kobayashi, T. New fabrication method for highly oriented J aggregates dispersed in polimer films. *Appl. Phys. Letter*, 63, 577-579.
- Miura, A.**, Yanagawa, Y., Tamai, N. Mesoscopic structures and Dynamics of merocyanine J-aggregate studied by time-resolved fluorescence SNOM. *J. Microscopy*, 200, 202, 425-432.
- Miyatake, T.**; Tamiaki, H.; Holzwarth, A.; Schaffner, K. Artificial Light-Harvesting Antennae: Singlet Excitation Energy Transfer from Zinc Chlorin Aggregate to Bacteriochlorin in Homogeneous Hexane Solution. *Photochem. Photobiol.*, 1999, 4, 448-456.
- Nagahara, T.**, Imura, K., Okamoto, H., Oguro, A., Imahori, H. Morphological and Spectroscopic Properties of Thin Films of Self-Assembling Amphiphilic Porphyrins on a Hydrophilic Surface as Revealed by Scanning Near-Field Optical Microscopy. *J. Phys. Chem. B*, 2005, 109, 19839-19844.
- Nakano, A.**, Shimizu, S., Takahashi, T., Nakahara, H., Fukuda, K. The Spectroscopic Behavior of J-Aggregates of Cyanine Dyes without Long Chains Incorporated in The Monolayers Assemblies. *Thin Solid Films*, 1988, 16, 303-310.
- Onganer, Y.**, Arik, M. Molecular Excitons of Pyronin B and Pyronin Y in colloidal silica suspension. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 375, 126-133.
- Onganer, Y.**, Quitevis, E. L., 1992. Effect of solvent on nonradiative processes in xanthene dyes: Pyronin B in alcohols and alcohol-water mixture. *J. Phys. Chem.*, 96(20), 7996-8002.
- Özçelik, S.**, Demir, M.M., Birkan, B. Probing Nanoscale Domains of J-Aggregates Deposited on a Mica Surface. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 4679-4683.
- Özçelik, S.**, Gülen, D. Polarized absorption spectra of highly oriented two-dimensional aggregates of tetrachlorobenzimidazolocarboyanine in thin films. *J. Luminescence*, 2008, 128, 871-873.
- Pal, P.**, Dutta, A. K., Pal, A. J., Misra, T.N. Aggregate Formation of Crocetindialdehyde in Langmuir-Blodgett Film: A Spectroscopic Study. *Langmuir*, 1994, 10, 2339-2343.
- Petty, M. C.** Langmuir-Blodgett Films: An Introduction; Cambridge University Press: Cambridge, U.K. 1996.
- Peyratout, C.**, Donath, E., Daehne, L. Investigation of pseudoisocyanine aggregates formed on polystyrenesulfonate. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2002, 1, 87-91.
- Peyratout, C.**, Daehne, L. Aggregation of thiocyanine derivatives on polyelectrolytes. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4, 3032-3039.
- Priimagi, A.**, Cattaneo, S., Ras, R.H.A., Valkama, S., Ikkala, O., Kauranen, M.

- Polymer-Dye Complexes: A Facile Method for High Doping Level and Aggregation Control of Dye Molecules. *Chem. Mater.*, 2005, 17, 5798-5802.
- Prieto, I.**, Fernandez, M. E., Martin, M. T., Camacho, L. Langmuir-Blodgett films containing water-soluble molecules: the methylene blue- dimyristoyl phosphatidic acid system. *Thin Solid Films*, 1996, 284, 162-165.
- Ray, K.**, Nakahara, H. Adsorption of Sulforhodamine Dyes in Cationic Langmuir-Blodgett Films: Spectroscopic and Structural Studies. *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 92-100
- Ray, K.**, Nakahara, H. Proton transfer involving a photoacid in Langmuir-Blodgett films of actadecylamine by time-resolved fluorescence spectroscopy. *J. Photochem. Photobiol.*, 2005, 173, 75-80.
- Ray, K.**, Badugu, R., Lakowicz, J.R. Sulforhodamine Adsorbed Langmuir-Blodgett Layers on Silver Island Films: Effect of Probe Distance on the Metal-Enhanced Fluorescence. *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 7091-7097.
- Ray, K.**, Misra, T. N. Photophysical properties of lycopene organized in Langmuir-Blodgett films: formation of aggregates. *J. Photochem. Photobiol. A.*, **1997**; 107, 201-205.
- Reid, P.J.**, Higgins, D.A., Barbara, P.F. Environment-Dependent Photophysics of Polymer-Bound J Aggregates Determined by Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy and Time-Resolved Near-Field Scanning Optical Microscopy. *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 3892-3899.
- Reija, B.**, Al-Soufi, W., Novo, M., Vazquez Tato, J. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, 109, 1364.
- Ricceri, R.**, Neto, C., Abbotto, A., Facchetti, A., Pagani, G.A. Morphological Characterization of H Aggregate in Langmuir-Blodgett Films of Pyridinium-Dicyanomethanide Dyes. *Langmuir*, 1999, 15, 2149-2151.
- Rohatgi-Mukherjee, K.K.** Fundamentals of Photochemistry, John Wiley & Sons, New York, 1978.
- Rotomskis, R.**, Augulis, R., Snitka, V., Valiokas, R., Liedberg, B. Hierarchical Structure of TPPS4 J-Aggregates on Substrate Revealed by Atomic Force Microscopy. *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 2833-2838.
- Rösch, U.**, Yao, S., Wortmann, R., Würthner, F. Fluorescent H-Aggregates of Merocyanine Dyes. *Angew. Chem.*, 2006, 118, 7184-7188.
- Saito, K.** H-aggregate formation in Squarylium Langmuir-Blodgett Films. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 4235-4238.
- Sasai, R.**, Iyi, N., Fujita, T., Arbeloa, F.L., Martinez, V.M., Takagi, K., Itoh, H. Luminescence Properties of Rhodamine 6G Intercalated in Surfactant/Clay Hybrid Thin Solid Films. *Langmuir*, 2004, 20, 4715-4719.
- Schmidt-Mende, L.**, Fectenkötter, A., Müllen, K., Moons, E., Friend, R. H., MacKenzie, J. D. Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics. *Science*, 2001, 293, 1119-1122.
- Schwab, A.D.**, Smith, D.E., Rich, C.S., Young, E.R., Smith, W.F., Paula, J.C.D. Porphyrin Nanorods. *J. Phys. Chem. B*, 2003, 107, 11339-11345.
- Scholtmeijer, H.** The Langmuir-Blodgett behavior and film formation of methacrylate latex particle monolayers. *Ph.D. Thesis*, University of Groningen, Netherlands, 2005.
- Singh, S.**; Kanetkar, V. R.; Sridhar, G.; Muthuswamy, V.; Raja, K. Solid-state polymeric dye laser. *J. Luminescence*, 2003, 101, 285-291
- Skoog, D.A.**, Holler, F.J., Nieman, T.A., 1992. Principles of Instrumental

Analysis. Saunders College Publishing, Fort Worth.

- Souto, M.;** Aroca, R.; Desaja, J. A. Gas Adsorption and Electrical Conductivity of Langmuir-Blodgett Films of Terbium Bisphthalocyanine *J. Phys. Chem.*, 1994, 98, 8998-9001.
- Takahashi, M.;** Kobayashi, K., Takaoka, K., Tajima, K. Structural Characterization of an Octadecylamine Langmuir-Blodgett Film Adsorbed with methyl Orange. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1998, 203, 311-316.
- Takahashi, M.;** Kobayashi, K., Takaoka, K., Takada, T., Tajima, K. Adsorption Behavior and Structural Characterization of Azo Dyes on a Langmuir-Blodgett Film of Octadecylamine. *Langmuir*, 2000, 16, 6613-6621.
- Takahashi, M.;** Tajima, K.; Kobayashi, K. Adsorbability of dye molecules on Langmuir-Blodgett films of long-chain alkylammonium salts. *Thin Solid Films*, 1992, 221, 298-303.
- Takahashi, M.;** Kobayashi, K.; Takaoka, K.; Tajima, K. Adsorbability and structural characterization of Langmuir-Blodgett films of *N,N'*- ω -p-xylene-bis-[stearyl]dimethylammonium chloride]. *Thin Solid Films*, 1996, 28-285, 115-118.
- Takechi, K., Kamat, P.V., Avirah, R.R., Jyothish, K., Ramaiah, D. Harvesting Infrared Photons with Croconate Dyes. Chem. Mater., 2008, 20, 265-272.**
- Tani, T.;** Saeki, M., Yamaguchi, Y., Hayashi, T., Oda, M. Microscopic exciton properties of fibril-shaped molecular J-aggregates prepared in ultra-thin polymer films. *J. Luminescence*, 2004, 107, 339-346.
- Tian, C. H.;** Zorinants, G., Gronheid, R., Auweraer, M. Van. D., Schryver, F. C. D. Confocal Fluorescence Microscopy and AFM of Thiocyanine J Aggregates in Langmuir-Schaefer Monolayers. *Langmuir*, 2003, 19, 9831-9840
- Tirapattur, S.;** Belletête, M., Drolet, N., Leclerc, M., Durocher, G. Steady-state and time-resolved studies of 2,7-carbazole-based conjugated polymers in solution and as thin films: determination of their solid state fluorescence quantum efficiencies. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 370, 799-804.
- Ulman, A.** An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett Films to Self Assemblies; Academic, New York, 1991.
- Vacha, M.;** Hashizume, K., Tani, T. Sub-micron scale spectroscopy localized on individual fibers of molecular J-aggregates of pseudoisocyanine dyes in thin polymer film. *J. Luminescence*, 2000, 87-89, 730-732.
- Vacha, M.;** Takei, S., Hashizume, K., Sakakibara, Y., Tani, T. Onset of exciton-polariton behavior observed in individual fibers of pseudoisocyanine J-aggregates by sub-micron scale reflectance spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, 331, 387-395.
- Vacha, M.;** Takei, S., Hashizume, K., Sakakibara, Y., Tani, T. Micro-spectroscopy of individual nanostructures of molecular aggregates: relationship between morphology and optical properties. *Chem. Phys.*, 2002, 285, 149-155.
- Vacha, M.;** Furuiki, M., Pu, L.S., Hashizume, K., Tani, T. Individual J-Aggregate Nanostructures as Self-Assembled Organic Microcavities. *J. Phys. Chem. B*, 2001, 105, 12226-12229.
- Vacha, M.;** Furuiki, M., Tani, T. Origin of the Long Wavelength Fluorescence Band in Some Preparations of J-Aggregates: Low-Temperature Fluorescence and Hole Burning Study. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 1916-1919.
- Valeur, B.** Molecular Fluorescence. Principles and Applications. Wiley-VCH

Verlag GmbH, 2001.

- Vranken, N.**, Auweraer, M.V.D., Schryver, F.C.D., Lavoie, H., Salesse, C. Formation of Highly Oriented Domains of a Thiocarbocyanine Dye in a Monolayer at the Air-Water Interface. *Langmuir*, 2002, 18, 1641-1648.
- Vranken, N.**, Foubert, P., Köhn, F., Gronheid, R., Scheblykin, I., Auweraer, M.V.D., Schryver, F.C.D. Influence of the Deposition Method on the Topography and Spectroscopy of J-Aggregates of a Thiocarbocyanine Dye Adsorbed to a Langmuir Film. *Langmuir*, 2002, 18, 8407-8417.
- Vuorimaa, E.**, Lemmetyinen, H., Ballet, P., Van der Auweraer, M., De Schryver, F. C. Intralayer and Interlayer Energy Transfer between Octadecyl Substituted Pyronine and Crystal Violet Incorporated in Langmuir–Blodgett Films: A Time-Resolved Study. *Langmuir*, 1997, 13, 3009.
- Yao, H.**, Ou, Z., Morita, Y., Kimura, K. Dynamic morphology of mesoscopic pseudoisocyanine J aggregates on mica induced by humidity treatments. *Colloid and Surface Surface A*, 2004, 236, 31-37.
- Zakharova, G.V.**, Kombaev, A.R., Chibisov, A.K. J Aggregation of meso-Ethylsubstituted Carbocyanine Dyes in Polymer Films. *Photochemistry*, 2004, 38, 211-214.

ÖZGEÇMİŞ

1978 yılında Erzurum'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 1997 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü'nden 2001 yılında mezun oldu. Atatürk Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü Fizikokimya bilim dalında yüksek lisans eğitimini 2004 yılında tamamladı ve aynı bilim dalında 2005 yılından beri doktora eğitimine devam etmektedir.

Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde 2003 yılından beri Araştırma Görevlisi olarak çalışmaktadır.