

MEROSİYANİN 540'IN SURFAKTANT  
İÇEREN ORTAMLARDA FOTOFİZİKSEL  
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hilal ÇAKAL

Doktora tezi  
Kimya Anabilim Dalı  
**Prof. Dr. Yavuz ONGANER**  
2007  
Her hakkı saklıdır

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**MEROSİYANİN 540'IN SURFAKTANT İÇEREN ORTAMLARDA  
FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**Hilal ÇAKAL**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ERZURUM  
2007**

Her hakkı saklıdır

**Prof. Dr. Yavuz ONGANER**'in danışmanlığında, **Hilal ÇAKAL** tarafından hazırlanan bu çalışma 30/10/2007 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından, Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Ümit DEMİR *imza*

Üye : Prof. Dr. Yavuz ONGANER *imza*

Üye : Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU *imza*

Üye : Doç. Dr. Ümmihan OCAK *imza*

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa ARIK *imza*

Yukarıdaki sonucu onaylarım

(imza)

Prof. Dr. Mehmet ERTUĞRUL

Enstitü Müdürü

## ÖZET

Doktora Tezi

### MEROSİYANİN 540'IN SURFAKTANT SİSTEMLERDE FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hilal ÇAKAL

Atatürk Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yavuz ONGANER

Merosiyanin 540'ın (MC540) surfaktantlar (anyonik sodyum dodesil sülfat (SDS), kationik hegzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve nötral tritonX-100 (TX-100)) ile etkileşimi absorpsiyon ve floresans spektroskopisi teknikleri kullanılarak moleküler eksiton teorisine göre incelendi. Kritik misel konsantrasyonunun (CMC) altındaki SDS, TX-100, CTAB konsantrasyonlarında MC540'ın H-agregat oluşumu gözlenirken, CMC üstündeki surfaktant konsantrasyonlarında bu oluşumun dimer-monomer dengesine göre monomer lehine kaydığı görülmüştür. Yapılan sıcaklık çalışmalarından da bazı termodinamik fonksiyonlar hesaplandı. Hesaplanan termodinamik fonksiyonlardan agregasyonun bozunma olayının endotermik olarak gerçekleştiği belirlendi. Floresans kuantum verimlerinde de CMC altında H agregat oluşumuna bağlı olarak azalma, CMC üstündeki konsantrasyonlarda ise artma olduğu gözlemlendi. MC540'ın CTAB ile etkileşiminde ise farklı CTAB konsantrasyonlarında MC540'ın hem H-agregat yapı hem de trimer yapıya sahip olduğu belirlendi.

**2007, 111 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Merosiyanin 540, eksiton teorisi, agregatlar, surfaktant, misel, absorpsiyon, emisyon, floresans kuantum verimi, floresans ömür.

## **ABSTRACT**

Ph. D. Thesis

### **AN INVESTIGATION of PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF MEROCIYANINE 540 in SURFACTANT SYSTEMS**

Hilal ÇAKAL

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

Supervisor: Prof. Dr. Yavuz ONGANER

Interactions of Merocyanine 540 (MC540) with surfactants negatively charged surfactant sodium dodecyl sulphate (SDS), neutral Triton X-100 (TX-100) and positively charged hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB)) were investigated according to molecular exciton theory by using absorption and fluorescence spectroscopy techniques. The interactions of MC540 with the SDS, CTAB and TX-100 under and above critical micelle concentration (CMC) were investigated and H aggregate formation was observed under CMC. This H aggregate formation with SDS, TX-100, CTAB concentrations above CMC resulted a shift towards monomer according to dimer-monomer equilibrium. Also by using temperature studies, some thermodynamic functions were determined. The calculated thermodynamic functions showed that disaggregation of H-type aggregate has endothermic nature. This study indicated that there was a decrease in fluorescence quantum yields under CMC and an increase at the concentrations above CMC. In the interactions between MC540 and CTAB, it was determined that MC540 have had both H-type aggregate form and trimer form in different CTAB concentrations.

**2007, 111 pages**

**Keywords:** Merocyanine 540, exciton theory, aggregates, surfactant, micelle, absorption, emission, fluorescence quantum yield, fluorescence lifetime.

## TEŞEKKÜR

Doktora çalışması olarak sunduğum bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde yapılmıştır.

Çalışmalarımın her safhasında her türlü desteği sağlayan çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER'e derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım esnasında her türlü imkanı sağlayan Atatürk Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Başkanı Sayın Prof. Dr. Hasan SEÇEN'e, Tez İzleme Komitesi üyesi Sayın Prof. Dr. Ümit DEMİR'e ve Sayın Prof. Dr. Hasan EFEOĞLU'na,

İlgi ve yardımlarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ARIK'a, Sayın Arş.Gör.Kadem MERAL'e, çalışmalarım esnasında desteklerini ve yardımlarını gördüğüm Fizikokimya Araştırma grubundaki bütün arkadaşlarıma, kimyasal depo sorumlusu Sayın Fatih AKIN'a teşekkür ederim.

Dostluğunu, sabrını hiç bir zaman esirgemeyen daima destek olan Sayın Dr. Hülya ÇELİK'e

Her zaman beni destekleyen maddi ve manevi gösterdikleri özveri ve sevgiden dolayı aileme, özellikle anneme sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunarım.

Hilal ÇAKAL  
Eylül 2007

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET</b> .....	<b>i</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>ii</b>
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	<b>iii</b>
<b>SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	<b>iv</b>
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	<b>vi</b>
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	<b>vii</b>
<b>1.GİRİŞ</b> .....	<b>1</b>
1.1.Eksiton teorisi .....	18
1.2. Moleküler dimerin yapısı.....	20
1.3. Paralel (sandwich) yapı .....	23
1.4. Baş-kuyruk (head to tail ) yapı.....	23
1.5. Miseller .....	24
<b>2. KAYNAK ÖZETLERİ</b> .....	<b>28</b>
<b>3 . MATERYAL ve YÖNTEM</b> .....	<b>47</b>
3.1 Kullanılan kimyasal maddeler .....	47
3.2 Kullanılan alet ve cihazlar .....	47
3.3 Numunelerin hazırlanması.....	47
3.4. Deney sıcaklıkları.....	49
3.5. Metodlar.....	49
3.5.1.Floresans ve absorpsiyon spektrumlarının alınması ve absorbans ölçümleri .....	49
3.5.2 Kuantum veriminin hesaplanması .....	51
3.5.3. Floresans ömrünün (fluorescence lifetime) belirlenmesi .....	52
<b>4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA</b> .....	<b>57</b>
4.1.MC540'ın su ile etkileşimi .....	57
4.2. Merosiyanin 540'ın misel sistemlerle etkileşimi .....	60
4.2.a. Merosiyanin 540'ın sodyum dodesil sülfat (SDS) ile etkileşimi .....	60
4.2.b. Merosiyanin540'ın Triton X-100 (TX-100) ile etkileşimi .....	60
4.2.c. Merosiyanin 540'ın hegzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile etkileşimi.....	61

4.3. Merosiyanin 540'ın CMC altındaki konsantrasyonlarda surfaktant sistemlerle etkileşimi ve monomer-dimer, monomer-trimer dengesi.....	71
4.3.a. Merosiyanin 540'ın sodyum dodesil sülfat (SDS) ile etkileşimi ve monomer-dimer dengesi.....	71
4.3.b. Merosiyanin 540'ın tritonX-100 (TX100) ile etkileşimi ve monomer-dimer dengesi.....	73
4.3.c. MC540'ın hekzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile etkileşimi ve monomer-dimer dengesi.....	79
4.4. Merosiyanin 540'ın surfaktant sistemlerdeki termodinamik fonksiyonların incelenmesi.....	87
4.5. Radyasyonsuz (non-radiative) proseslerin incelenmesi.....	90
<b>5. SONUÇ.....</b>	<b>102</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>107</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b>	



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Elektromanyetik radyasyonun dalga hareketi.....	2
Şekil 1.2. Elektronik yapıların gösterimi .....	4
Şekil.1.3. Jablonski diyagramı .....	6
Şekil.1.4. Floresans basamakları .....	8
Şekil.1.5. Fosforesans basamakları.....	9
Şekil 1.6 Merosiyenin 540'ın kimyasal yapısı.....	12
Şekil.1.7. Absorpsiyon band şidetinin ve dalgaboyu kaymalarının temsili gösterimi .....	13
Şekil 1.8. Su içerisinde PIC bileşiğın 50 µM, 100 µM ve 0,01 M konsantrasyonlarındaki absorpsiyon spektrumları .....	15
Şekil 1.9. H ve J agregat oluşumunun temsili gösterimi .....	17
Şekil 1.10. Moleküler dimerlerin temsili enerji diyagramları ve yapıları.....	22
Şekil 1.11 a) Sulu çözeltideki alifatik moleküllerin dizilimi b)İyonik bir miselin şematik gösterimi .....	26
Şekil 1.12.SDS, CTAB ve Triton X-100 surfaktant moleküllerinin kimyasal yapısı .....	27
Şekil 3.3. Pulse tekniğiyle çalışan Time Master Laser sisteminin şematik gösterimi.....	55
Şekil 3.4 Dedektörün veri kaydetmesinin şematik gösterimi .....	56
Şekil 4.1. $1 \times 10^{-6}$ M MC540'ın su içerisindeki absorpsiyon spektrumu .....	58
Şekil 4.2. $1 \times 10^{-6}$ M MC540'ın su içerisindeki floresans spektrumu.....	59
Şekil 4.3. $1 \times 10^{-6}$ M MC540'ın farklı SDS konsantrasyonlarında alınan absorpsiyon spektrumları .....	63
Şekil 4.4. $1 \times 10^{-6}$ M MC540'ın farklı SDS konsantrasyonlarında alınan floresans spektrumları .....	64
Şekil 4.5. $1 \times 10^{-6}$ M MC540'ın farklı TX-100 konsantrasyonlarında alınan absorpsiyon spektrumları .....	65
Şekil 4.6. $1 \times 10^{-6}$ M MC540'ın farklı TX-100 konsantrasyonlarında alınan floresans spektrumları .....	66
Şekil 4.7. $1 \times 10^{-6}$ M MC540'ın farklı CTAB konsantrasyonlarında alınan absorpsiyon spektrumları .....	67

<b>Şekil 4.8.</b> $1 \times 10^{-6}$ M MC540'nin farklı CTAB konsantrasyonlarında alınan floresans spektrumları .....	68
<b>Şekil 4.9.</b> Farklı SDS konsantrasyonlarındaki MC540'nin ( $1 \times 10^{-6}$ M) normalize absorpsiyon spektrumları (20 °C).....	75
<b>Şekil 4.10.</b> $X^2/1-X$ değerlerinin [SDS]/mM karşı grafiği .....	76
<b>Şekil 4.11.</b> Farklı TX-100 konsantrasyonlarındaki MC540'nin ( $1 \times 10^{-6}$ M) normalize absorpsiyon spektrumları (20 °C).....	77
<b>Şekil 4.12.</b> $X^2/1-X$ değerlerinin [TX-100]/mM karşı grafiği .....	78
<b>Şekil 4.13.</b> Farklı CTAB konsantrasyonlarındaki MC540'nin ( $1 \times 10^{-6}$ M) normalize absorpsiyon spektrumları (20 °C).....	83
<b>Şekil 4.14.</b> 0,2mM CTAB ihtiva eden sulu çözeltideki MC540 ( $1 \times 10^{-6}$ M)' in farklı sıcaklıklardaki normalize absorpsiyon spektrumları.....	84
<b>Şekil 4.15.</b> MC540'nin su içerisinde floresans ömrünün belirlenmesiyle ilgili floresans şiddetindeki durulma grafiği .....	94
<b>Şekil 4.16.</b> MC540'nin SDS içerisinde floresans ömrünün belirlenmesiyle ilgili floresans şiddetindeki durulma grafiği (monomer).....	95
<b>Şekil 4.17.</b> MC540'nin SDS içerisinde floresans ömrünün belirlenmesiyle ilgili floresans şiddetindeki durulma grafiği (dimer olduğu durumda) .....	96
<b>Şekil 4.18.</b> MC540'nin TX-100 içerisinde floresans ömrünün belirlenmesiyle ilgili floresans şiddetindeki durulma grafiği (monomer) .....	97
<b>Şekil 4.19.</b> MC540'nin TX-100 içerisinde floresans ömrünün belirlenmesiyle ilgili floresans şiddetindeki durulma grafiği (dimer olduğu durumda).....	98
<b>Şekil 4.20.</b> MC540'nin CTAB içerisinde floresans ömrünün belirlenmesiyle ilgili floresans şiddetindeki durulma grafiği (monomer) .....	99
<b>Şekil 4.21.</b> MC540'nin CTAB içerisinde floresans ömrünün belirlenmesiyle ilgili floresans şiddetindeki durulma grafiği (dimerin olduğu durum için) .....	100
<b>Şekil 4.22.</b> MC540'nin CTAB içerisinde floresans ömrünün belirlenmesiyle ilgili floresans şiddetindeki durulma grafiği (trimerin olduğu durum için) .....	101

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<b>Çizelge 3.1.</b> Misellerin özellikleri .....	48
<b>Çizelge 4.1.</b> MC540'ın farklı SDS konsantrasyonlarında hesaplanan floresans kuantum verimleri .....	69
<b>Çizelge 4.2.</b> MC540'ın farklı TX-100 konsantrasyonlarında hesaplanan floresans kuantum verimleri .....	69
<b>Çizelge 4.3.</b> MC540'ın farklı CTAB konsantrasyonlarında hesaplanan floresans kuantum verimleri .....	70
<b>Çizelge 4.4.</b> MC540'ın SDS içeren çözeltileri için hesaplanan bazı termodinamik fonksiyon değerleri .....	86
<b>Çizelge 4.5 .</b> MC540'ın TX-100 içeren çözeltileri için hesaplanan bazı termodinamik fonksiyon değerleri .....	87
<b>Çizelge 4.6</b> MC540'ın CTAB içeren çözeltileri için hesaplanan bazı termodinamik fonksiyon değerleri (dimer yapının olduğu durum için) .....	87
<b>Çizelge 4.7.</b> MC540 'ın CTAB içeren çözeltileri için hesaplanan bazı termodinamik fonksiyon değerleri (trimer yapının olduğu durum için) .....	88
<b>Çizelge 4.8.</b> SDS, TX-100 ve CTAB içeren ortamlarda MC540'ın agregasyon oluşum denge sabitleri .....	89
<b>Çizelge 4.9.</b> SDS, TX-100 ve CTAB içeren ortamlarda MC540 için belirlenen floresans ömür değerleri .....	92

## SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$C$	Konsantrasyon
$C_D$	Dimerin konsantrasyonu
$C_M$	Monomer konsantrasyonu
$d$	Elektromanyetik dalğanın çözeltili içinde aldığı yol
$D_H$	H agregat
$D_J$	J agregat
$D_r$	Referansın düzeltilmiş floresans spektrumu altındaki alanı
$D_s$	Numunenin düzeltilmiş floresans spektrumu altındaki alanı
$\epsilon$	Molar absorpsiyon katsayısı
$\epsilon_D$	Dimerin molar absorpsiyon katsayısı
$\epsilon_M$	Monomerin molar absorpsiyon katsayısı
$\epsilon_v$	Absorbansın maksimum olduğu frekanstaki molar absorpsiyon katsayısı
Fit	DeneySEL verilerin teoriye uygunluğu
$g_l$	Temel halin elektronik enerji seviyelerinin dejenerasyon sayısı
$g_u$	Uyarılmış elektronik enerji seviyelerinin dejenerasyon sayısı
$h$	Planck sabiti
$I$	Elektromanyetik dalğanın şiddeti
IRF	Cihazın cevap verme fonksiyonu
$K_d$	Dimer oluşum denge sabiti
$K_t$	Trimer oluşum denge sabiti
$K_{dis}$	Agregatın bozunma denge sabiti
$K_{ddis}$	Dimer yapının bozunma denge sabiti
$K_{tdis}$	Trimer yapının bozunma denge sabiti
$K_{HD}$	H agregat oluşum denge sabiti
$K_{JD}$	J agregat oluşum denge sabiti
$k_r$	Radyasyonlu hız sabiti
$k_{nr}$	Radyosyonsuz hız sabiti
$N_{agg}$	Misel için agregasyon sayısı
$n$	Kırma indisi

$n_s$	Numune çözücüsünün kırma indisi
$n_r$	Referans çözücüsünün kırma indisi
$S_0$	Singlet temel hal
$S_1$	Singlet uyarılmış hal
$\tau_f$	Floresans ömür
$T_1$	Triplet uyarılmış hal
$T$	Sıcaklık (K)
$t$	Sıcaklık ( $^{\circ}\text{C}$ )
$\nu$	Frekans
$\bar{\nu}$	Dalgasayısı
$X$	Herhangi bir C konsantrasyonundaki monomerin mol kesri
$\alpha$	Agregattaki monomerin geçiş dipol momenti ile moleküler eksenin yaptığı açı
$\phi$	Monomerin dalga fonksiyonu
$\phi_f$	Floresans kuantum verimi
$\phi_p$	Fosforesans kuantum verimi
$\Psi$	Dimerin dalga fonksiyonu
$\lambda$	Dalga boyu
$\Delta G^0$	Standart Gibbs enerji değişimi
$\Delta G_{dis}^0$	Agregat yapının bozunması için standart Gibbs enerji değişimi
$\Delta H^0$	Standart entalpi değişimi
$\Delta H_{dis}^0$	Agregat yapının bozunması için standart entalpi değişimi
$\Delta S^0$	Standart entropi değişimi
$\Delta S_{dis}^0$	Agregat yapının bozunması için standart entropi değişimi

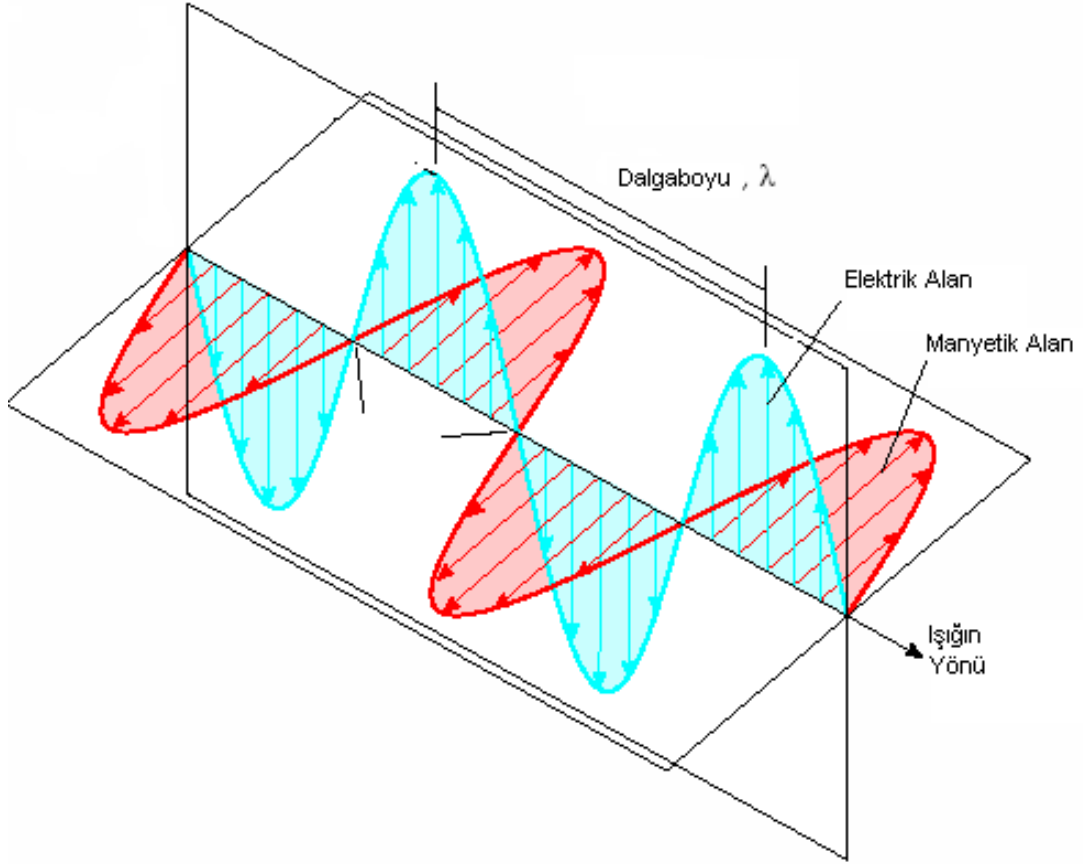
## 1.GİRİŞ

Bir örnekteki atom, molekül veya iyonların bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında absorplanan veya yayılan elektromanyetik ışımının, ölçülmesi ve yorumlanmasına dayanan bilim dalına spektroskopi denir. Atom, molekül veya iyonun elektromanyetik radyasyonla etkileşimi sonucu dönme, titreşim ve elektronik enerji seviyelerinde meydana gelen değişiklikler spektroskopinin temelini oluşturur.

Spektroskopik yöntem ile maddenin yapısını aydınlatmak, fiziksel ve kimyasal özelliklerini incelemek ve nitel veya nicel analizler yapmak mümkündür. Elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşimi sonucu gerçekleşebilecek olayları inceleyen spektroskopinin anlaşılması, ancak ışık ve ışığın özelliklerinin bilinmesi ile mümkündür. Işık, belli bir enerjiye sahip ve sinusoidal dalgalar halinde hareket eden bir radyasyon şeklidir (Skoog ve Leary 1992). Elektromanyetik ışınım dalga ve tanecik olmak üzere iki karaktere sahiptir. Işığın tanecik özelliği Planck'ın siyah cisim ışınması kanunundan sonra Einstein'in fotoelektrik olayı ile de desteklenmiştir (McQuarrie 1983).

Elektromanyetik radyasyon, durgun veya hareketli yüklü tanecikler üzerine etkileyen bir elektrik alan ile sadece hareketli yüklü tanecikler üzerine etkileyen manyetik alan olmak üzere, birbirine dik iki bileşene sahiptir. Elektromanyetik radyasyonun bileşenleri temsili olarak Şekil 1.1 de gösterilmiştir.

Molekülün dipol momenti ile elektromanyetik radyasyonun elektrik alan vektörünün etkileşmesi sonucu absorpsiyon olayı meydana gelir. Geçirgenlik, yansıma, kırılma ve absorpsiyon gibi olaylardan yalnızca ışığın elektrik alan vektörü sorumludur.



**Şekil 1.1** Elektromanyetik radyasyonun dalga hareketi

Klasik teori, elektromanyetik ışınımı sürekli bir dalga olarak, kuantum mekaniksel teori ise kuantlaşmış enerji parçacıkları olarak tanımlar. Kuantum mekaniksel teori elektromanyetik ışınımın soğurulmasını ve yayınımını açıklar. Bir madde, üzerine düşürülen çeşitli dalga boylarındaki ışınımlardan ancak bazılarını soğurur. Işığın elektrik alan vektörüyle bir maddenin dipol momentinin örtüşmesi neticesinde, soğurma enerjisi maddeye yani atom veya moleküle aktarılır. Böylece atom veya moleküllerin uyarılmış halleri oluşur. Uyarılmış atom veya molekül daha sonra, soğurduğu enerjiyi çeşitli yollarla geri vererek temel hale döner. Bir molekül tarafından soğurulan enerjinin geri verilmesi genellikle ısı veya ışımaya şeklinde olur. Her atom veya molekülün elektromanyetik radyasyon ile kendine has bir etkileşimi vardır. Moleküllerin dönme, titreşim ve elektronik enerjilerinde meydana gelen değişiklikler en önemli spektroskopi türlerini oluşturur.

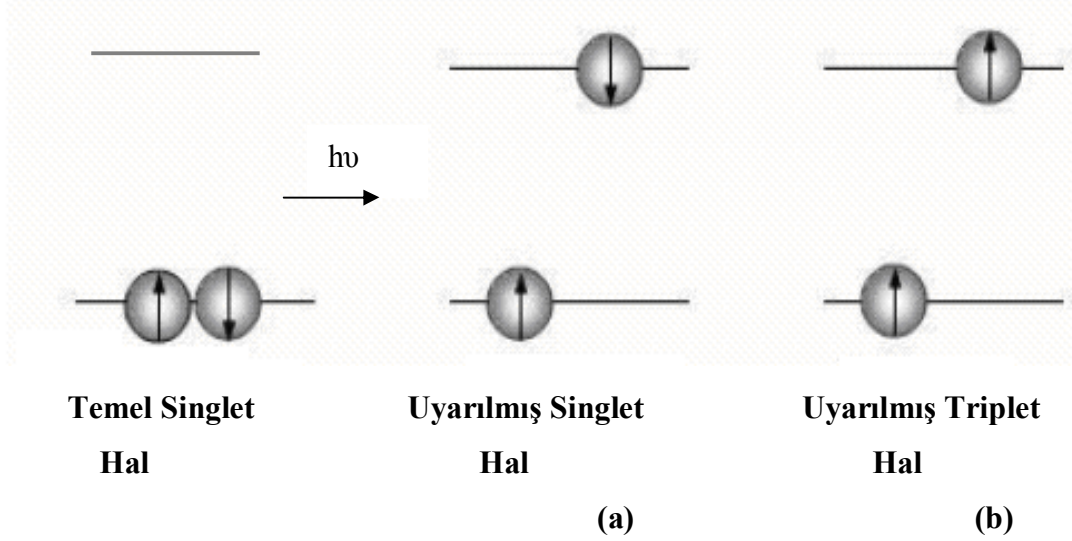
Molekölün yaydığı veya absorpladığı elektromanyetik radyasyonun spektral şiddetinin, frekansın ( $\nu$ ), dalga boyunun ( $\lambda$ ) veya dalga sayısının ( $1/\lambda$ ) fonksiyonu olarak kaydedilmiş haline spektrum denir.

Moleküllerin elektronik dağılımının değişebilmesi için, onlarca elektron voltluk enerjiye (1 eV, 8000  $\text{cm}^{-1}$  veya 100  $\text{kJ mol}^{-1}$ 'e eşdeğer) ihtiyaç duyulur. Bu yüksek enerjinin verilmesi durumunda spektrumun ultraviyole ve görünür bölgelerinde yer alan fotonlar absorplanır veya yayılır (Atkins 1998).

Elektronik geçişlerin titreşim yapısı Franck-Condon ilkesi ile açıklanır. Franck-Condon ilkesi; çekirdekler elektronlardan çok daha ağır oldukları için elektronik geçişler, çekirdeklerin tepki vermeyecekleri kadar hızlı meydana gelir (Kopecky 1992). Absorpsiyondan önce, molekül en düşük elektronik halinin en düşük titreşim enerji seviyesindedir. Temel halin çekirdek konumu ile uyarılmış halin çekirdek konumu elektronik uyarılma neticesinde, başlangıçtakine çok yakındır. Bu da Franck-Condon ilkesinin temelini teşkil etmektedir.

Absorpsiyon, bir valans elektronun en düşük elektronik titreşimsel enerji seviyesinden, uyarılmış elektronik enerji seviyelerinin herhangi bir titreşimsel enerji seviyesine geçişinde gözlenir. Işığın absorpsiyonu ile bir üst elektronik enerji seviyesinde bulunan molekülün, kararlı hali olan temel hale geçmesi için mümkün olan iki yol vardır. Bunlardan biri ışısız geçiş 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 spini bakımından farklıdır. Bu durum Şekil 1.2 de gösterilmiştir. Singlet uyarılmış halde elektron spinleri zıt yönlü, triplet halde elektronların spinleri paralel yönlendirilmiştir.





**Şekil 1.2.** Elektronik yapıların gösterimi (Turro 1978)

**a)** Spin bakımından müsaade edilen absorpsiyon **b)** Spin bakımından müsaade edilmeyen absorpsiyon.

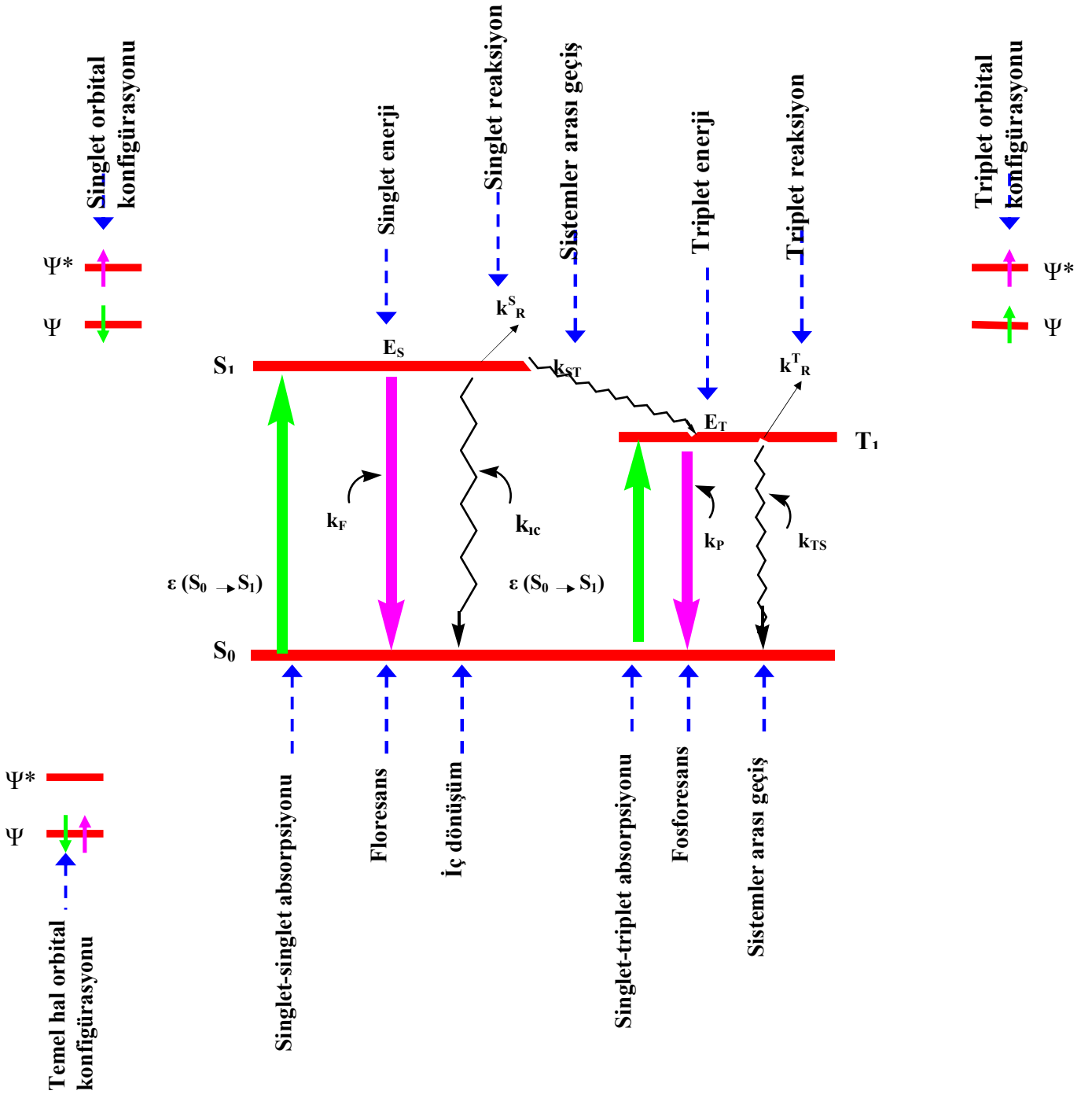
Triplet uyarılmış hal ile singlet uyarılmış halin enerjileri de farklıdır. Hund kuralına göre singlet uyarılmış halin enerjisi triplet uyarılmış halin enerjisine kıyasla daha yüksektir (Valeur 2001).

Bir molekül tarafından ultraviyole veya görünür bölge radyasyonun absorpsiyonu, Şekil 1.2.'de gösterildiği gibi başlangıçta düşük enerjili ve elektronlarla doldurulmuş olan bir orbitalden bir elektronun, daha yüksek enerjili boş olan bir orbitale elektronik olarak uyarılmasına neden olur (Turro 1978). Her atomun normal halinde enerjisi bellidir. Bir atoma enerji verildiğinde atom bu enerjiyi alarak enerjisi daha yüksek bir hale geçer. Bu hal, kararsız bir hal olduğundan atom aldığı enerjiyi geri yayarak eski haline döner. Atom normal hale dönerken aldığı enerjiyi bir enerji paketi halinde yayar. Bu enerjinin yayılması spektruma neden olur (Çınar 1994).

Absorpsiyon spektrumu, temel haldeki elektronik enerji seviyesinden uyarılmış elektronik enerji seviyesine veya bu uyarılmış halin farklı titreşim enerji seviyelerine

olan elektronik geçişlerin tamamını içermektedir (Turro 1978; Lakowicz 1983; Kopecky 1992).

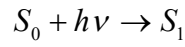
Bir molekülde elektromanyetik radyasyonun absorpsiyonunun gerçekleşmesi ve bunun sonucunda gözlenebilecek olaylar Şekil 1.3'de Jablonski diyagramında gösterilmiştir.



Şekil.1.3. Jablonski diyagramı

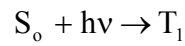
Şekil 1.3'te verilen diyagramı kısaca açıklayacak olursak;

**Absorpsiyon basamağı:** Singlet temel halden singlet uyarılmış hale olan bir elektronik geçiştir. Bu geçiş spektroskopik olarak mücade edilen bir olaydır. Fotofiziksel ve fotokimyasal prensibin ihlal edildiği bir durum söz konusu değildir. Bu basamağın denklemi;



şeklinde yazılabilir. Deneysel olarak  $\epsilon_o(S_0 \rightarrow S_1)$  şeklinde karakterize edilir. Burada  $\epsilon$  molar absorpsiyon katsayısı olup, elektronik geçişin şiddetleri hakkında fikir vermeleri bakımından önemli bir fotofiziksel niceliktir. Zaman bakımından singlet-singlet absorpsiyonu yaklaşık  $10^{-15}$  saniyede gerçekleşir.

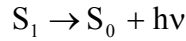
**Singlet-Triplet absorpsiyonu:** Bu basamakta sistem singlet temel halden uyarılmış triplet hale geçerken spin değiştirmektedir. Denklemle;



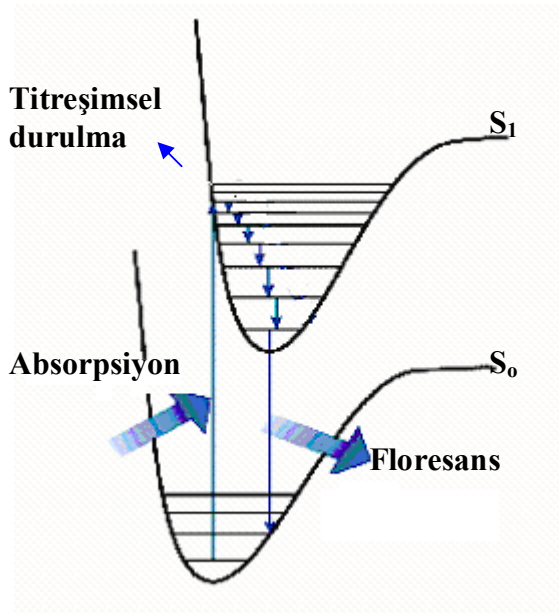
şeklinde gösterilir. Deneysel olarak  $\epsilon_o(S_0 \rightarrow T_1)$  şeklinde karakterize edilir. Genelde sistemler, triplet uyarılmış hale singlet uyarılmış ( $S_1$ ) hal üzerinden geçer. Bu nedenle böyle bir absorpsiyon olayının gerçekleşme ihtimali çok zayıftır.

**Singlet-singlet emisyonu basamağı:** Uyarılan molekül, etrafını saran moleküllerle çarpışmalara maruz kalır ve enerjisini ışın yaymadan verirken, titreşim enerji seviyelerini basamak basamak inerek elektronik olarak uyarılan halin en düşük titreşim enerji seviyesine iner. Fakat çevredeki moleküller, molekülü temel elektronik hale getirmek için gerekli daha büyük enerji farkını kabul edemeyebilir. Bu nedenle

elektronik uyarılmış tür, kendiliğinden ışın yaymak için yeterli ömür kazanır ve kalan fazla enerjiyi ışın olarak yayar. Yani sistem singlet uyarılmış halden singlet temel hale geçerken enerjisini ışımalı şekilde çevresine yayar. Bu olay floresans olarak bilinmektedir. Işımalı bir geçiş basamağı olup denklemlerle;



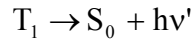
şeklinde gösterilir. Işıma yapan madde tarafından yayımlanan ışın absorblanan ışından daha düşük enerjili olduğundan daha uzun dalga boyuna sahiptir. Floresans olayı  $10^{-10}$ - $10^{-7}$  saniyelik bir zaman aralığında gerçekleşir. Bu basamağın hız sabiti  $k_F$  ile gösterilir. Floresans olayının basamakları Şekil 1.4'de gösterilmiştir.



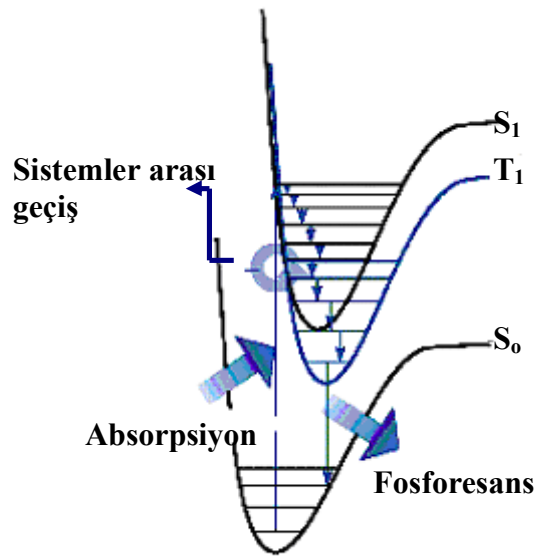
**Şekil.1.4.** Floresans basamakları (Atkins 1998)

**Triplet–singlet emisyon basamağı:** Birinci basamak floresanstakinin aynısıdır, fakat triplet uyarılmış halin varlığı belirleyici rol oynar. Singlet ve triplet uyarılmış haller potansiyel enerji eğrilerinin kesiştiği noktada ortak bir geometri paylaşırlar. Bu yüzden, iki elektronik spin eşlenmesini bozmak için bir mekanizma varsa, yani spin değişimi mümkünse, molekül sistemler arası geçişe uğrar ve bir triplet hal oluşur. Sistem triplet

uyarılmış halden singlet temel hale geçer. Bu esnada elektronun spininde değişiklik olmaktadır. Bu olay yasaklı bir geçiş olarak bilinmektedir. Bu ışımali geçiş fosforesans olarak adlandırılmaktadır. Fosforesans olayı denklemlerle;



şeklinde gösterilir. Zaman bakımından  $10^{-6}$ - 1 saniye aralığında gerçekleşmektedir. Bu ışımali prosesin hız sabiti  $k_p$  ile gösterilmektedir. Temel haldeki bir molekül için fosforesansa yol açan olayların sırası Şekil 1.5'de gösterilmiştir.



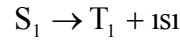
Şekil.1.5. Fosforesans basamakları (Atkins 1998)

**İç dönüşüm (ışımalsız geçiş):** Çoğunlukla uyarılmış elektronik enerji seviyelerinin ( $S_2 \rightarrow S_1$ ) titreşim enerji seviyeleri arasında gerçekleşir. Bu proses eğer temel halin titreşim enerji seviyeleri ile uyarılmış halin elektronik enerji seviyesi bir birine çok yakınsa veya çakışyorsa bu olay gözlenebilir. Bazen de Şekil 1.3'te gösterildiği gibi sistem  $S_1$  enerji seviyesinden temel hale ( $S_0$ ) ışımalsız geçebilir. Bu durum denklemlerle;



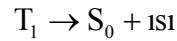
şeklinde ifade edilebilir. Sistem temel hale geçerken sahip olduğu enerjiyi moleküler çarpışmalarla ısı olarak vermektedir. Fakat bu şekildeki bir ısı transferi sistemde büyük oranda sıcaklık artışına neden olmaz, sadece moleküllerin kinetik enerjilerinde bir artışa neden olur. İç dönüşüm olayı zaman bakımından genelde  $10^{-11}$ - $10^{-9}$  saniyelik bir zaman aralığında gerçekleşir. Bu radyasyonsuz geçiş olayının hız sabiti  $k_{IC}$  ile gösterilir.

**Sistemler arası geçiş:** Bu proses ışısız olarak gerçekleşir ve gerçekte 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 rolü oldukça önemlidir. Ortamda bulunan ağır metaller triplet hale geçişi kolaylaştırmaktadır. Bu proses denklemlerle;



şeklinde gösterilir. Böyle bir olayın hız sabiti  $k_{ST}$  veya  $k_{ISC}$  şeklinde gösterilir.

Bir diğer sistemler arası geçiş olayı ise triplet uyarılmış halden ( $T_1$ ) singlet temel hale ( $S_0$ ) olan geçişle gerçekleşebilir. Bu olayın denklemi;



şeklinde dir. Bu prosesin hız sabiti ise  $k_{TS}$  veya  $k_{ISC}$  şeklindedir. Zaman bakımından sistemler arası geçiş  $10^{-10}$ - $10^{-8}$  saniye arasında gerçekleşir. Bu basamağın gerçekleşme ihtimaliyeti diğer  $S_1 \rightarrow T_1$  geçiş basamağına kıyasla çok daha düşüktür. Bu basamakta sistemler çoğunlukla ışıklı geçişle temel hale dönerler. Yani, bu durumda fosforesans gerçekleşir.

Bu tez çalışmamızda moleküler absorpsiyon ve floresans spektroskopi teknikleri kullanılarak anodik siyan dye bileşiği olan Merosiyanin 540'ın misel sistemlerle etkileşimi incelenecektir. Bu yüzden deneysel çalışmada kullanılan bu materyallerin özelliklerinden bahsetmek gerekmektedir.

Merosiyanin 540, ilk olarak fotografik emülsiyonlarda sensitizer olarak geliştirilmiştir (Hamer 1964). Biyotıp uygulamaları yetmişli yılların ortalarında başlamış olup lipozom ve hücrelerdeki transmembran potansiyel değişimlerin kaydedilmesinde prob olarak kullanılmıştır (Waggoner *et al.* 1977). Optik prob'lar mikroelektrotlarla belirlenmesi zor olan hücrelerin boyut ve geometrilerinin ölçülmesini kolaylaştırmaktadır (Gordon *et al.* 1983).

Ayrıca bu bileşik kan kanseri hücrelerinin parçalanmasında ve HIV-I bir başka deyişle AIDS virüsünün yok edilmesinde ya da aktivasyonunun durdurulmasında kullanılmaktadır (Zareba *et al.* 2005). MC540 lösemi, lenf kanseri ve nöroblastoma hücrelerinin teşhisinde ve virüslerin paketlenmesinde kullanılmaktadır.

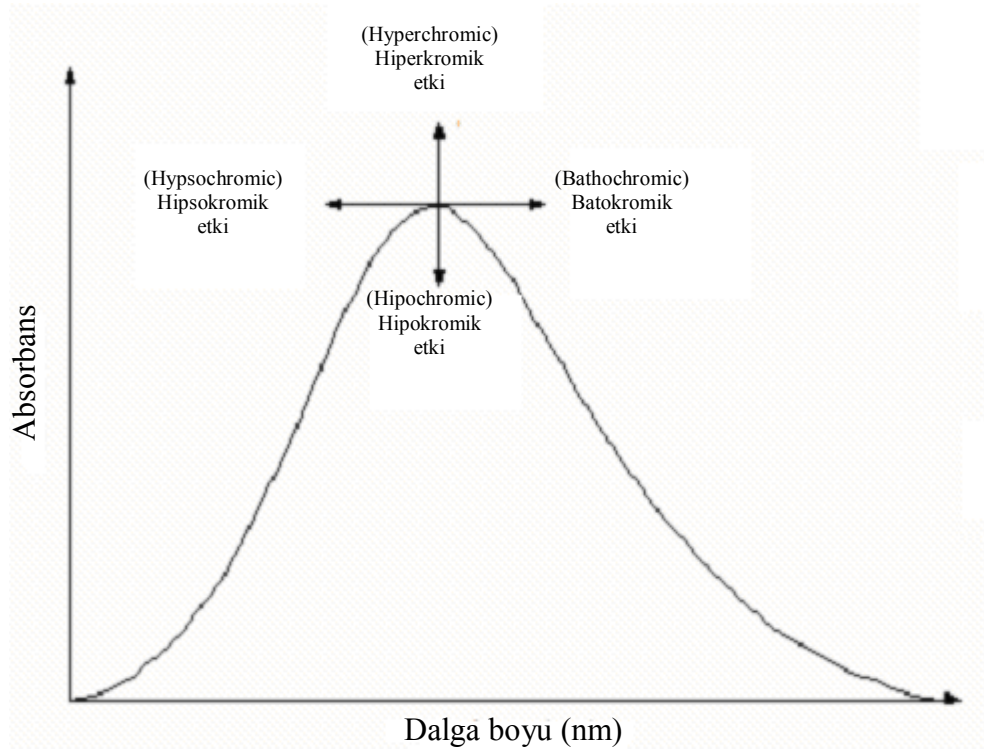
Son yıllarda oldukça yaygın olarak çalışılan MC540, floresans özellik gösteren bir molekül olduğundan floresans emisyonunda ve biyolojik sistemlerde kullanımının (Bernik *et al.* 1999) yanı sıra, bağlarının neden olduğu spektroskopik özelliklerinin değişmesinden dolayı monitor membranlarda ve çeşitli kanser hücrelerinin tedavisinde bir fotosensitizer olarak da kullanılmaktadır (Dodin *et al.* 1987; Adenier *et al.* 2002).

Fotosensitizerler genellikle singlet moleküler oksijenin oluşumunun sebep olduğu biyomedikal teşhislerde kullanılır. Bunlar kanser hücrelerinin tahribatını kontrol eder. Yapılan çalışmaların çoğunluğunda en önemli fotoproses singlet temel haldeki dye bileşiğin uyarıldığında geometrinin değişmesi ve yeniden düzenlenmesidir (Ravinder *et al.* 1991).





(hypochromic) veya artma (hyperchromic) gözlenebilir (Hornig 1992). Dye bileşiklerinin absorpsiyon spektrumlarında gözlenen bu değişiklikler Şekil 1.7’de gösterilmektedir.

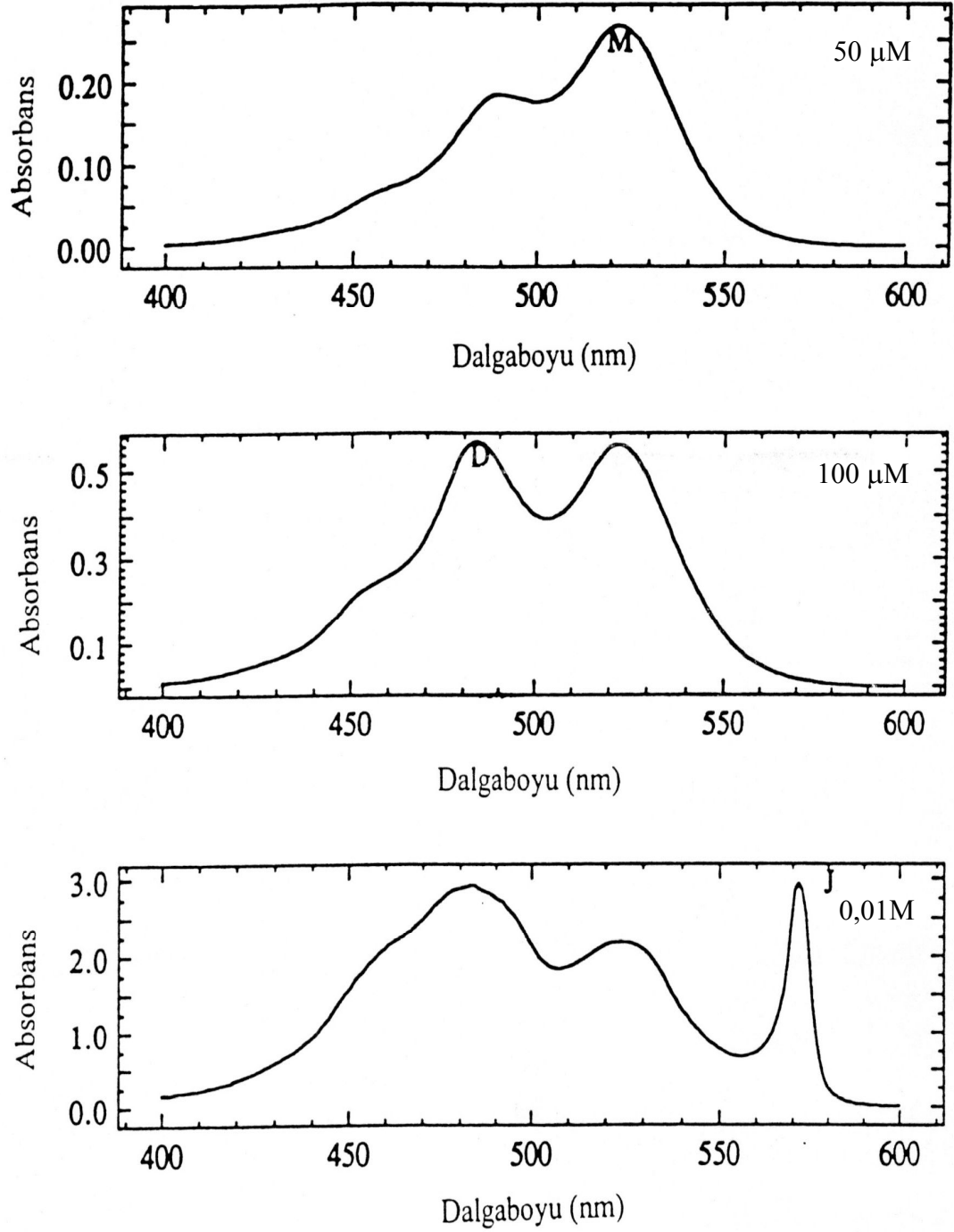


**Şekil.1.7** Absorpsiyon band şiddetinin ve dalgaboyu kaymalarının temsili gösterim (Zollinger 1987).

Genel olarak bulunduğu çevrenin etkisiyle absorpsiyon spektrumlarında değişiklik gözlenen dye bileşiklerinin sulu çözeltilerinde gözlenen absorpsiyon spektrumları görünür bölgededir. Bu tür bileşikler, konsantrasyon artışıyla spektrumlarında spektral değişimler gösterirler. Yüksek dye konsantrasyonunda alınan spektrumlarla seyreltik şartlarda alınan spektrumlar karşılaştırıldığında, daha uzun veya daha kısa dalga boylu bölgeye kaymış yeni absorpsiyon bantları gözlenir. Daha kısa dalga boyunda gözlenen yeni bant, dimer veya H-agregat olarak bilinir. Daha uzun dalga boylu bölgede gözlenen yeni bant ise J-agregat olarak adlandırılır. Konsantrasyon artışıyla absorpsiyon spektrumunda gözlenen değişim için verilebilecek en güzel örnek, 1,1-dietil-2,2 siyan klorür (PIC-Cl) bileşiğidir. Bu bileşiğin spektral çalışmaları 20. yüzyılın ortalarında

birbirinden bağımsız olarak E.E. Jelly ve G.Scheibe tarafından yapılmıştır. Buna göre yüksek PIC-Cl konsantrasyonunda uzun dalga boylu bölgeye kaymış yeni bant gözlenmiştir ve Jelly adına atfen bu yeni bant J bandı olarak adlandırılmıştır. Bu bileşiğe ait spektrumlar Şekil 1.8’de verilmiştir. Seyreltik PIC-Cl konsantrasyonunda monomere (M) ait absorpsiyon maksimumu 523 nm’de iken, konsantrasyonun iki katına çıkarılmasıyla monomerin bant şiddetinde bir azalma gözlenmiş ve 485 nm’de dimer (D veya H) bandı oluşmuştur. Konsantrasyonun 0,01 M’a kadar artırılmasıyla 572 nm’de J bandı gözlenmiştir.

Konsantrasyona bağlı olarak gözlenen bu tür değişimler, örneğin NaCl, kolloidal silika, poly (vinilsülfonik asit sodyum tuzu), değişik misel sistemlerinde hazırlanmış seyreltik dye konsantrasyonunda da gözlenebilir (Chen *et al.* 1988,1989; Arık and Onganer 2003).



**Şekil 1.8.** Su içerisinde PIC bileşğın 50  $\mu\text{M}$ , 100  $\mu\text{M}$  ve 0,01 M konsantrasyonlarındaki absorpsiyon spektrumları (Hornğ 1992)

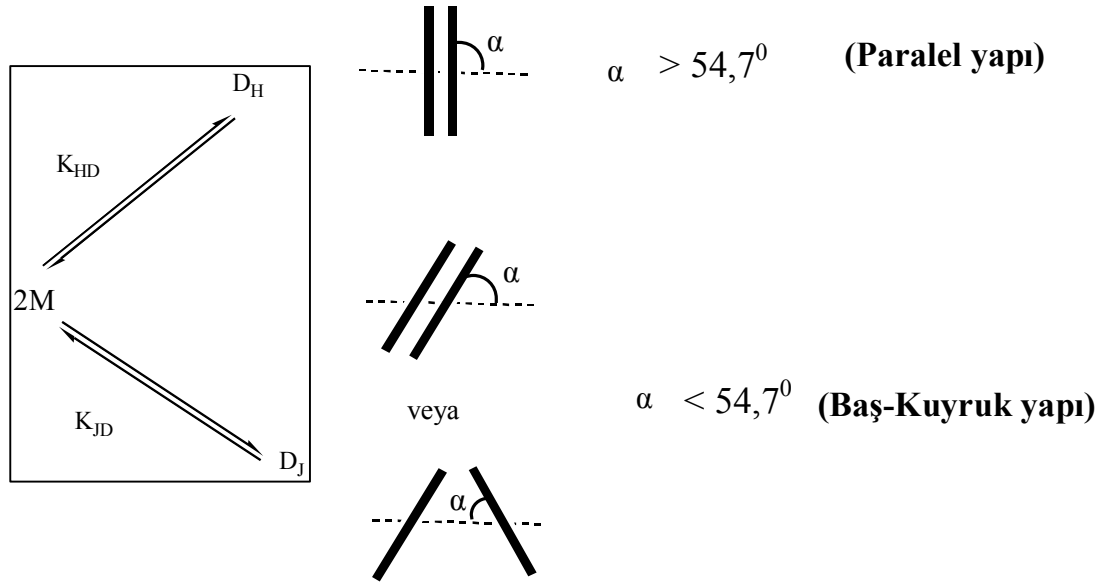
MC540'ın misel sistemlerinde agregat oluşumunun incelenmesi çalışmamızın başlıca hedefini teşkil etmektedir. Planar yapıya sahip olan dye bileşiklerinin, planar olmayanlara göre daha kolay agregat oluşturmaları gerçeği, bileşiklerimizin agregat oluşturma olasılığını artırmaktadır. Burada gözlenebilecek H ve J agregatların spektroskopik özelliklerinden kısaca bahsetmek gerekir.

Agregasyon; molekül, iyon veya atomların elektrostatik etkileşimler sonucunda belli bir sıraya göre bir araya gelmeleri şeklinde tarif edilebilir. Agregasyon oluşumları, UV-Vis, IR ve NMR gibi teknikler kullanılarak saptanabilmektedir (Walmsley 1992, Horng 2000).

Agregasyonlar oluşum şekillerine göre H ve J agregat olmak üzere ikiye ayrılmaktadır. H, maviye kaymayı temsil eden "hypsochromic" kelimesinden, J ise kırmızıya kaymayı temsil edip, böyle bir absorpsiyon bandını ilk gözlemleyen bilim adamı E.E. Jelly'nin adından alınmıştır. Bu iki agregasyon arasındaki en belirgin fark H bandının floresans özelliğe sahip olmamasına karşın, J bandının ise floresans özellik göstermesidir. H agregatlar floresans özelliğine sahip olmamasının yanısıra mevcut türün kuantum veriminin de azalmasına sebep olmaktadır. Wang (1991); Kobeyashi (1992) ve Misawa (1993) tarafından non-lineer optik materyaller için J agregat uygulamalarının yapılabileceği önerilmiştir (Kunisawa *et al.* 1997; Higgins *et al.* 1996). Fotoğraf endüstrisinde hem H hem de J agregatların kullanımı uzun süreden beri bilinmektedir (Sturmer 1977). Bohn (1993) H agregatların da her ne kadar non-lineer optik uygulamalarına uygun olduklarını belirtmişse de uygun fabrikasyon şartlarının yokluğu nedeni ile bu uygulama oldukça nadirdir (Kunisawa *et al.* 1997). Agregat moleküllerinin fotoprosesi, fotosentetik bakterilerde ve yeşil bitkilerde önemli rol oynamaktadır. Ancak belki de en önemlisi J agregatların laser uygulamalarında kullanılmaya başlanmasıdır (Minoshima *et al.* 1994). Bu nedenle agregasyon-disagregasyon dengesinin kontrolü oldukça önemlidir.

H ve J agregatların bir başka özelliği; agregattaki bir molekülün geçiş dipol momentinin, agregatın uzun eksenine ile yaptığı açıdır. Agregatlar için bu sınır açı ve

agregatların yönlenme durumları Şekil 1.9'de verilmiştir. Şekilde  $D_H$ ; H agregatı,  $K_{HD}$ ; H agregat ve monomer arasındaki denge sabitini veya H agregat oluşum denge sabitini,  $D_J$ , J agregatı;  $K_{JD}$  ise J agregat ve monomer arasındaki denge sabitini veya J agregat oluşum denge sabitini temsil etmektedir. Şekilde gösterilen  $\alpha$  ise; agregattaki monomerin geçiş dipol momentini ile moleküler eksenin yaptığı açıyı ifade etmektedir. Bu açının  $54,7^\circ$ 'den büyük olması H-agregatın, küçük olması ise J-agregatın tipik bir özelliği olarak ifade edilmektedir (McRae 1963).



**Şekil 1.9.** H ve J agregat oluşumunun temsili gösterimi (Kemnitz 1991)

H agregatın floresans özelliğe sahip olmaması ve floresans kuantum veriminde azalmaya neden olması, buna karşılık J agregatın floresans özellik göstermesi durumu eksiton teorisine göre açıklanmaktadır.

## 1.1.Eksiton teorisi

Eksiton kavramı ilk olarak 1931’de Frenkel tarafından, argon kristallerde sıcaklıkla elektromanyetik radyasyonun transformasyonu ile ilgili olarak geliştirilmiştir. Daha sonra düşük sıcaklıklarda oldukça keskin, çubuk kristali naftalin spektrumlarının anlaşılması için 1948’de Davydov tarafından moleküler eksiton modeli önerilmiştir. Bu gelişmelerden sonra bu model ile bir çok spektral çalışmalar yapılmıştır (McRae and Kasha 1963).

Moleküler eksitonlar, Davydov tarafından serbest ve lokalize olmuş eksitonlar olarak sınıflandırılmıştır. Bu teorik sınıflandırmayı, Davydov spektroskopik kriter karşılaştırması suretiyle yapmıştır.

Moleküler eksiton teorisine göre molekül, elektronik olarak uyarıldığında, molekülün bir elektronu daha yüksek enerjili başka bir orbitale geçer. Molekülün uyarılmış halinde bir elektron ve bir boşluk aynı anda oluşmaktadır. Buradaki elektron ve boşluğun bir atomik mesafede Coulomb etkileşmesi ile bir biri etrafında yörüngesel hareket etmesi eksiton olarak adlandırılmaktadır. Bu eksiton hali enerji seviyelerinde yarılmalara, spektrumlarda kaymalara ve şiddette değişmelere sebep olmaktadır.

Moleküler eksitonlar, moleküler kristaller veya moleküllerin van der Waals agregatları için uygulanabilir. Bir elektronun nötral hidrojen atomundaki bir protonla bağlanması gibi, bir elektron ve boşluk Coulombik etkileşimle bağlanabilir. Moleküler eksitonlar sıkı bağlı eksitonlar olarak tanımlanabilir. Bu model Davydov eksitonları (veya Frenkel eksitonları) olarak bilinir. Bu modele göre, elektron-boşluk bağı kristal boyunca hareket eder ve elektriksel olarak nötr olduğundan yük transferi gerçekleşmez (McRae ve Kasha 1963).

Moleküler eksiton modeli, karma sistemlerin uyarılmış hallerinin rezonans etkileşimlerinin uygulamaları için geliştirilmiş teorik bir metottür. Bu teorik metot

kimya, fizik ve biyolojinin bir çok alanında kullanılmasının yanı sıra bu çalışmaların detaylarına kristallerin kuantum fiziği ve grup teorisi gibi alanlarda ulaşılabilmektedir. Moleküler eksiton modeliyle tartışılabilen prosesler;

- Moleküler agregatlar
- Moleküler agregat sistemlerinin lüminesans özellikleri
- Zayıf moleküller arası geçişler ile tutulan diğer moleküllerin içerdiği dimer yapıların spektrumları
- Karışım moleküllerinin elektronik geçişleri, uyarılmış kromofor ünitelerinin bir sonucu olarak tartışılmaları
- Bir molekülde dejenere olmayan elektronik hallerin ve titreşimlerinin bazı moleküler kristallerde yarılmalarıdır.

Agregasyonun elektronik hali, absorplanan ışığın elektronik hali terimleri ile ifade edilir. Bu yüzden moleküler agregatın spektral özellikleri, moleküller tarafından absorplanan ışığın yoğunluğu (osilatör gücü), geometrisi, moleküller arası düzenlenme, moleküller arası mesafe gibi deneysel parametreleri kapsayan teorik ifadeleri, moleküler spektral özellikleri ile ilişkilendirilir. Agregasyonun spektral etkileri kuantum mekanik metodun kullanılmasında yeteri kadar tatmin edici olmamasına rağmen yine de bu etkiler son derece karakteristiktir ve uyarılmış halin kuantum mekanik rezonansının temelini anlamamıza yardımcı olmaktadır. Bu yüzden polarizasyon özelliklerindeki karakteristik değişimler ile agregat geometrisine bağlı olarak, maviye kayma, kırmızıya kayma ya da spektral ayrılmalar gözlenebilir.

Wannier tarafından önerilen atomik eksiton, boş valans bandı ile iletkenlik bandının bir elektronunun kulombik etkileşimi sonucu oluşmaktadır. Bu tür eksitonlarda elektronların ve boşlukların bir birinden bağımsız hareket ettiği kabul edilebilir



(Wannier 1937). Atomik eksiton çalışmaları, yarı iletken sistemlerde hız kazanmıştır. Elektrostatik olarak oluşan dimerdeki dye molekülleri arasındaki elektronik etkileşimler, monomer yapının spektral özelliklerinde değişiklikler gözlenmesine neden olmaktadır (Antonov 1999). Moleküler dimer yapının elektronik enerji seviyelerinin yorumu Şekil 1.10 dikkate alınarak tartışılabilir.

## 1.2. Moleküler dimerin yapısı

Şekil 1.10'da monomerin dalga fonksiyonu  $\phi$  ve dimerin dalga fonksiyonu  $\Psi$ ; 1 ve 2 alt indisleri ise dimerdeki monomer moleküllerini,  $\phi'$  ise monomerin uyarılmış halinin dalga fonksiyonunu belirtmektedir. Örneğin bir molekülün elektronik hali  $\phi_1$  veya  $\phi'_1$  olmak üzere iki tanedir.  $\phi_1$ ; temel hali,  $\phi'_1$  ise uyarılmış hali temsil etmektedir.

Benzer iki molekülün oluşturduğu dimerin temel hal dalga fonksiyonu ;

$$\Psi_0 = \phi_1 \cdot \phi_2 \text{ şeklinde yazılabilir.}$$

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

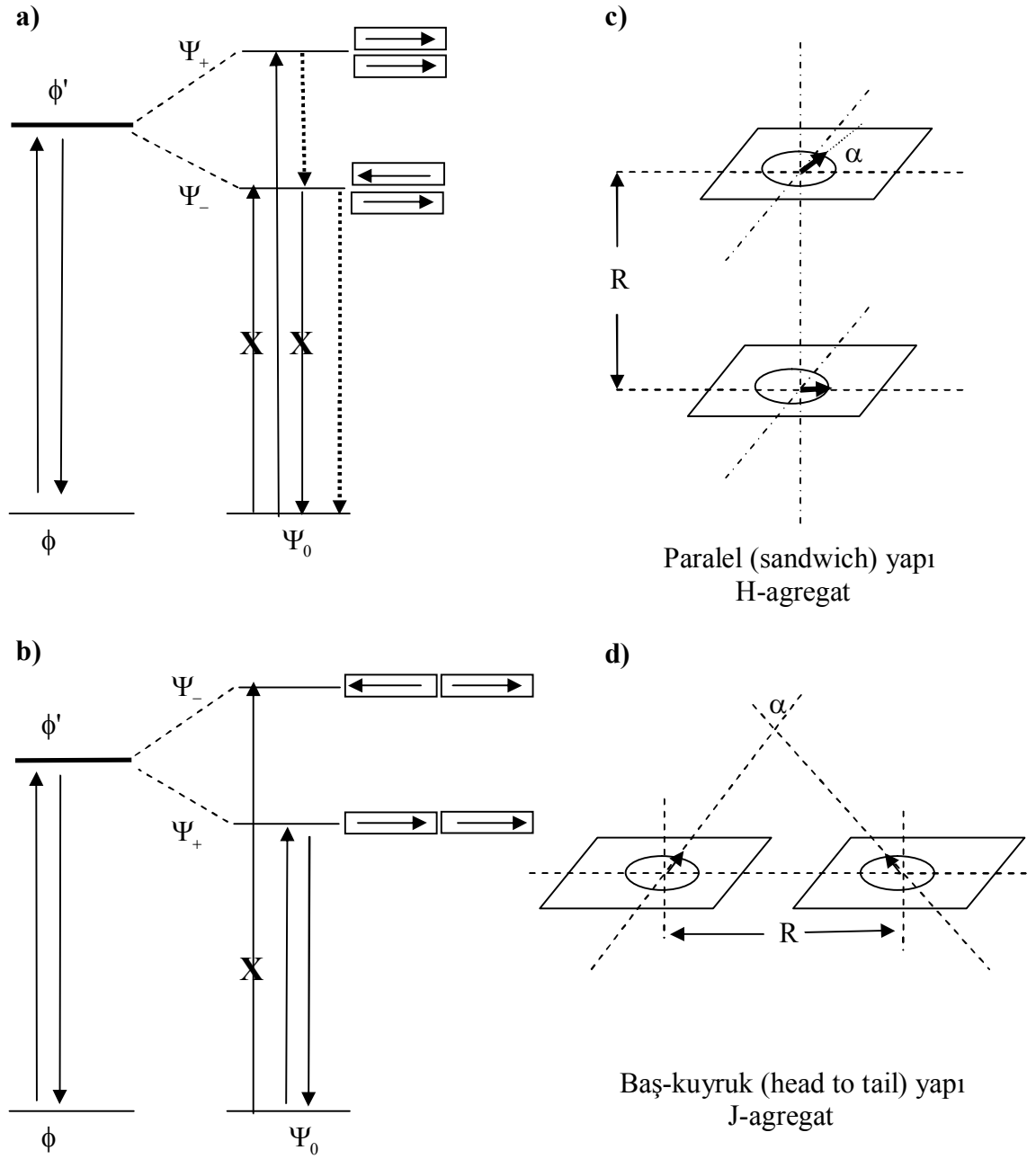
$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi'_1 \cdot \phi_2 + \phi_1 \cdot \phi'_2)$$

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

şeklindedir.

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

Moleküler eksiton teorisine göre (Kasha 1963); moleküllerin agregat zinciri üzerindeki yönelmelerinden kaynaklanan iki farklı yapı söz konusudur. Bunlar sandwich (paralel) ve head to tail (baş-kuyruk) yapıdır.



**Şekil 1.10.** Moleküler dimerlerin temsili enerji diyagramları ve yapıları (Antonov *et al.* 1999)

### 1.3. Paralel (sandwich) yapı

H agregat olarak adlandırılan bu yapıda moleküler agregat ekseninde monomer moleküller birbirlerine paralel olarak sıralanmaktadır (Şekil 1.10.c).

H agregatın enerji diyagramı Şekil 1.10.a'da gösterilmektedir. Buna göre H agregatın uyarılmış enerji seviyesi kuantum mekaniksel olarak iki enerji seviyesine yarılmıştır. Bunlar  $\Psi_+$  ve  $\Psi_-$  enerji seviyeleridir.  $\Psi_+$  seviyesi,  $\Psi_-$  seviyesinin enerjisinden ve monomerin uyarılmış halinin enerji seviyesinden daha yüksek enerjiye sahiptir. H agregat'da  $\Psi_+$  enerji seviyesindeki geçiş dipol momentleri simetriktir (Antonov 1999). Yani geçiş dipol momentlerindeki değişim sıfırdan farklıdır. Bunun sonucu olarak singlet temel halden  $\Psi_+$  seviyesi arasında bir absorpsiyon gerçekleşir. Monomerin absorpsiyonu, gözlenen absorpsiyonun spektrumuna (H agregat) kıyasla daha uzun dalga boylu bölgede görülecektir (Antonov 1999). Bunun nedeni H agregatın elektronik geçişler için izinli olan uyarılmış halinin enerjisi monomerin uyarılmış halinin enerjisinden büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Uyarılmış agregat molekülü enerjisinin bir kısmını relaksasyon prosesiyle kaybeder ve  $\Psi_-$  enerji seviyesine gelir. Bu durum Kasha kuralı olarak bilinen; uyarılmış halden temel hale elektronik geçişler uyarılmış halin en düşük enerji seviyesinden gerçekleşmesiyle açıklanır.  $\Psi_-$  enerji seviyesinden temel hale olan elektronik geçişler yasaklı olduğundan agregat molekülü ışımsız prosesle temel hale döner. Bu tür agregatlar (H agregatlar) floresans özellik göstermezler (McRae and Kasha 1963).

### 1.4. Baş-kuyruk (head to tail ) yapı

Şekil 1.10.b'de gösterildiği gibi bu tür yapıya sahip dimerler, J agregat olarak isimlendirilmektedir (Antonov 1999). Bu yapıda moleküler agregat zinciri üzerinde monomer molekülleri, birinin baş kısmı diğerinin kuyruk kısmına gelecek şekilde düzenlenir. J agregat'ında H agregat'da olduğu gibi uyarılmış enerji seviyesi kuantum

mekaniksel olarak iki enerji seviyesinden oluşmaktadır (Şekil 1.10.b). H agregat'tan farklı olarak  $\Psi_+$  ve  $\Psi_-$  enerji seviyelerinin konumları farklıdır. Burada  $\Psi_+$  enerji seviyesi,  $\Psi_-$  enerji seviyesinden daha düşük enerjilidir. Paralel yapıyı açıklarken bahsetmiş olduğumuz nedenlerden dolayı J agregat'ta da elektronik geçişler  $\Psi_0 \rightarrow \Psi_+$  şeklinde olacaktır. J agregatlarda da  $\Psi_0 \rightarrow \Psi_-$  elektronik geçişleri yasaklıdır. Ayrıca Şekil 1.10b'de J agregatın  $\Psi_+$  enerji seviyesinin enerjisi, monomerin uyarılmış elektronik enerji seviyesinden daha düşük enerjilidir. Bu nedenle singlet temel halden,  $\Psi_+$  enerji seviyesine bir absorpsiyon gerçekleşir. Bu absorpsiyonun spektrumu daha uzun dalga boylu bölgede görülür (Antonov 1999). Agregat molekülü enerjisini ışıklı veya ışısız bir prosesle kaybederek temel hale geçer. Genelde bu tür agregatlar ışımaya yaparak temel hale döner. Bu da J agregatın floresans özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.

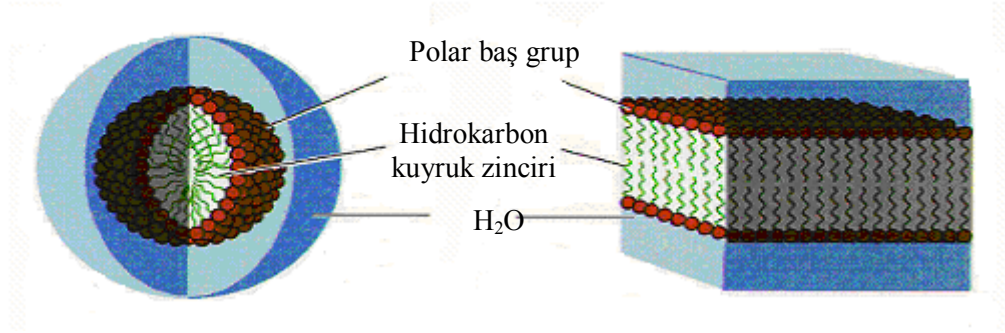
## 1.5. Miseller

Yüzey aktif maddeler (veya surfaktantlar), moleküllerin çok önemli bir sınıfını oluştururlar. Bu maddeler polar ve apolar kısımlardan oluşan karakteristik bir yapıya sahiplerdir. Surfaktantlar anyonik, katyonik veya yüksüz olabilirler. Yüzey aktif madde içeren çözeltiler genellikle alışılmışın dışında bazı fiziksel özellikler gösterirler. Fiziksel özelliklerinde değişimlerin meydana geldiği konsantrasyona, “kritik misel konsantrasyonu” denir ve CMC ile simgelenir. Fiziksel özelliklerdeki bu belirgin değişim, Şekil 1.11'de gösterildiği gibi hidrofobik kısımların içe, hidrofilik kısımların ise sulu ortamla temasta olacak şekilde yönelmesiyle, 10-100 adet surfaktant molekülünden ibaret “misel” olarak adlandırılan agregatların meydana gelmesinden kaynaklanmaktadır. İyonik misellerin en basit ve en popüler gösterimi ilk Hartley tarafından 1936 yılında önerilmiştir (Şekil 1.11). Miseller, küre bazen de çubuk şeklinde olabilmektedir (Onganer 1992). Surfaktantların, bir çok kimyasal reaksiyon ve etkileşimler üzerine etkili oldukları bilinmektedir. Surfaktant etkisi temelde, lokal çevredeki ve surfaktant ile etkileşen türün konsantrasyonlarındaki değişimlerden kaynaklanır. Misellerin yapılarını ve özelliklerini anlamak hem teorik hem de

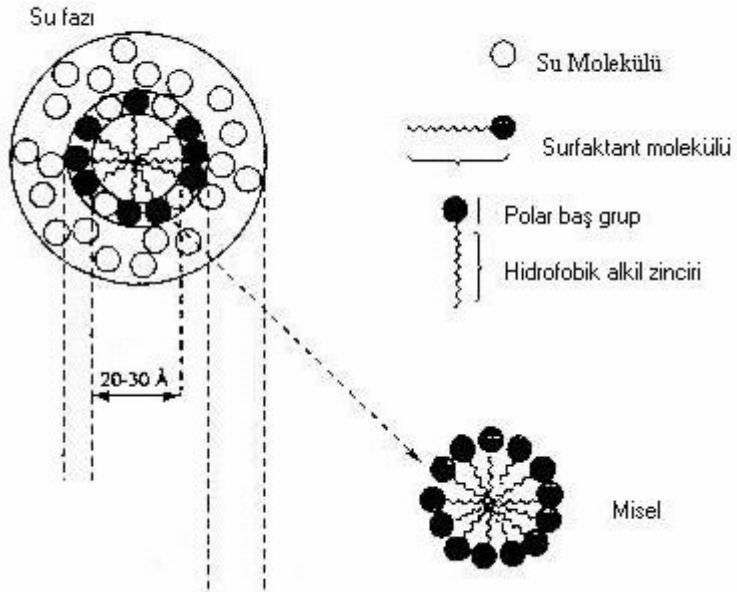
endüstriyel açıdan oldukça önemlidir. Çünkü miseller çözünürlük özelliklerinden dolayı endüstride özellikle deterjan ve ilaç sanayinde, organik sentezlerde ve biyoloji alanında büyük önem taşımaktadırlar (Ghosh 2002). Özellikle, bazı biyolojik sistemler için iyi bir model olarak kabul edilen dye-surfaktant sistemler, son yıllarda oldukça fazla ilgi çekmektedirler. Dye-surfaktant sistemlerinin en önemli özelliği, zıt yüklü surfaktantların varlığında, dye bileşiklerinin hem absorpsiyon hem de floresans spektrumlarında önemli değişmelerin olmasıdır (Behera 1999).

Surfaktant etkisi temelde, lokal çevredeki ve surfaktant ile etkileşen türün konsantrasyonlarındaki değişimlerden kaynaklanır. Kritik misel konsantrasyonu (CMC) üzerindeki konsantrasyonlarda misel-dye etkileşimi sonucunda dye tamamen miselle çevrelediği için agregasyon oluşumu engellenir (Neuman and Gehlen 1990). Dye ve surfaktant arasındaki etkileşim, hem dye hem de surfaktantın kimyasal yapısına bağlı olarak oluşur. CMC'nin altındaki konsantrasyonlarda yeni bir bandın gözlenmesi dye ve surfaktant arasındaki kompleks oluşumunu gösterir. Dye-surfaktant arasındaki etkileşimin anlaşılması; kimyasal denge, floresans özellik gösteren reaksiyonların kinetiklerinin ve mekanizmalarının belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Göktürk *et al.* 2003).

a)

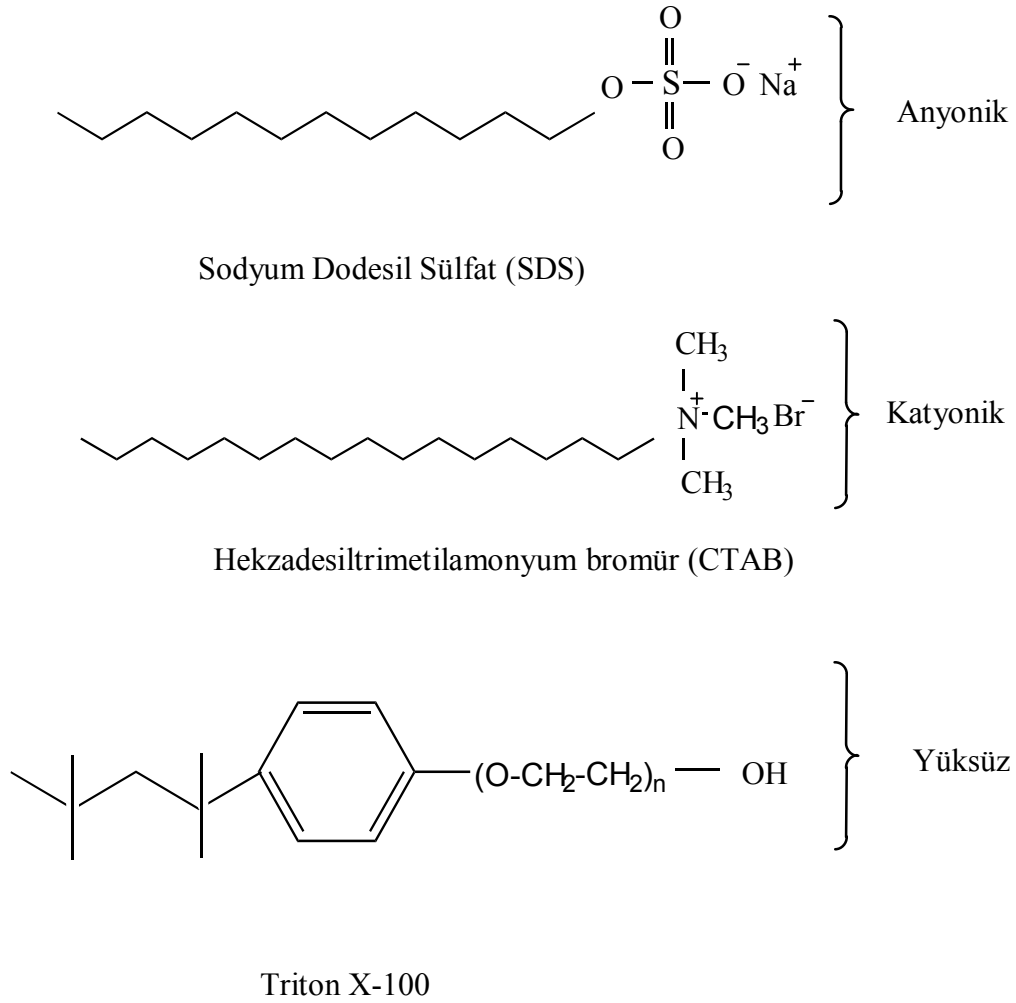


b)



Şekil 1.11 a) Sulu çözeltideki alifatik moleküllerin dizilimi b) İyonik bir miselin şematik gösterimi (Onganer 1993)

Bu çalışmada kullanılan surfaktantlar Şekil 1.12’de verilmiştir. Bunların kritik misel konsantrasyonları belirlenmiş olup, çalışmamızda bu konsantrasyonların altında ve üstündeki konsantrasyonlarda meydana gelen etkileşimler incelenmiştir.



**Şekil 1.12.** SDS, CTAB ve Triton X-100 surfaktant moleküllerinin kimyasal yapısı



## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Merosiyanin 540'ın, su içerisinde alınan absorpsiyon spektrumunda gözlenen maksimumun polar olmayan çözücülere kıyasla maviye kayma gösterdiği belirtilmiştir. Su içerisinde Merosiyanin 540'ın dimerik yapısına (H agregat) ait bir pik 500 nm'de gözlenmektedir. Bu durum sulu çözeltide floresans özelliği olmayan dimerlerin oluşumunu göstermektedir. Su içerisinde oluşan dimer (H agregat), misel ortamında kaybolmaktadır ve bu Merosiyanin 540'ın emisyon şiddetinin artışına sebep olmaktadır. Bu nedenle, deney sonuçları Merosiyanin 540'ın floresans şiddetindeki artışın, dimerik yapısında vuku bulan radyasyonsuz prosesin önlenmesinin nedeni olduğu belirtilmiştir (Debabrata *et al.* 1999).

Anodik siyan dye olan Merosiyanin 540'ın, absorpsiyon ve floresans spektrumları asetonitril ve Aerosol-OT(AOT)/heptan çözeltisi içerisinde incelenmiştir. AOT/heptan çözeltisinde floresans kuantum verimi ve floresans ömrünün asetonitril çözeltisine göre daha yüksek olduğu belirtilmiştir. Fotofiziksel özelliklerdeki farklılıklar, AOT misellerin içerisindeki dye'de fotoizomerizasyon etkilerinde azalmaya neden olduğu şeklinde açıklanmaktadır (Khazraji *et al.* 1999).

Merosiyanin 540'ın, SDS ,CTAB ve TX-100 gibi üç farklı misel içerisinde bazı fotofiziksel özellikleri çalışılmıştır. Misel ve dye'in etkileşmesinin bu üç miselde farklılık gösterdiği belirtilmiştir. Bu fark, farklı miselerde farklı  $\tau_p$  (dönmesel relaksasyon zamanı) ve  $\eta_{mic}$  (mikroviskozite) değerlerinden kaynaklanmaktadır. Merosiyanin 540, SDS miseli içerisinde CTAB ve TX-100'e göre daha serbest olarak düzenlendiği belirlenmiştir. Merosiyanin 540, CTAB ve TX-100'de misel-su yüzeyindeki hidrofobik bölgede daha baskın olduğu görülmüştür. Bu, misel içerisinde dye molekülünün hareketinin daha fazla sınırlanmasına sebep olmaktadır. CTAB ve TX-100 miselleri içerisinde Merosiyanin 540'ın daha yüksek  $\tau_p$  ve  $\eta_{mic}$  değerlerine sahip olması bununla açıklanmaktadır (Onganer 1993).

Merosiyanin 540'ın suda yaklaşık 3,0 µM konsantrasyonunda absorpsiyon ve emisyon spektrumları alınmıştır. Absorpsiyon maksimumları 501±1,0 ve 533±1,0 nm'de olmak üzere iki band gözlenmiştir. Absorpsiyon oranının konsantrasyona bağlı olarak artışı ( $A_{533}/A_{501}$ ) agregat oluşumunun göstergesi şeklinde ifade edilmiştir. Merosiyanin 540, suda 501±1,0 nm'de H dimer oluşturma eğilimine sahiptir. Merosiyanin 540'ın monomerinin 572±1,0 nm'de emisyonu gözlenirken, H dimerin emisyonu gözlenmemiştir. Bu bileşiğin metanol, 1-bütanol ve mikroemülsiyonlarda hem absorpsiyon hem de floresans spektrumları 10-30 nm kırmızıya kayma göstermiştir (Onganer 1993).

NaCl, NaBr, NaI, KCl ve MgSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, CaCl<sub>2</sub> gibi önemli inorganik tuzları içeren çözeltilerde Merosiyanin 540'ın fotofiziksel özellikleri, absorpsiyon ve floresans spektrumları alınarak incelenmiştir. Hem Merosiyanin 540'ın konsantrasyonuna hem de tuzun doğasına bağlı olarak, kritik misel konsantrasyonunun üzerindeki değerde Merosiyanin 540'ın agregasyonuna karşılık, yaklaşık 515 nm'de yeni bir pik gözlenmiştir. Katodik ve anodik yükün özelliğine göre, Merosiyanin 540'ın floresans kuençleşmesinin tipleri tartışılmıştır. Na<sup>+</sup> ve K<sup>+</sup> gibi iyonların varlığında lineer olmayan Stern-Volmer davranışı gösterirken, Mg<sup>+</sup> ve Ca<sup>+</sup> iyonlarının varlığında lineer Stern-Volmer davranışı gösterdiği belirlenmiştir (Adenier *et al.* 2002).

MC540'ın absorpsiyon ve floresans spektrumları üzerine pH'nın etkisi tespit edilmiştir. Nötral pH'da absorpsiyon maksimumları 500 ve 534 nm'de olan iki absorpsiyon bandı ve 577 nm'de tek bir emisyon bandı gözlenmiştir. pH'nın 7,6'dan 1,7'e düşürülmesi ile absorpsiyon ve floresans bandının şiddetinde azalma meydana gelmiştir. MC540'ın sulu çözeltilerinde 7,6'dan büyük pH değerlerinde ise yeni bir absorpsiyon (390nm) ve emisyon (500nm) bandı oluşmuştur. Bu değişimin hidroksil iyonları ile merosiyanin moleküllerinin etkileşmesi sonucu gerçekleştiği öne sürülmüştür (Sikurova *et al.* 1997).

Floresin'in farklı konsantrasyonlarda alınan absorpsiyon spektrumlarında dimer ve trimer oluşumu gözlenmiştir. Oluşan bu agregatların geometrik yapıları eksiton teorisine göre tartışılmış ve osilatör güçleri, geçiş dipol momentleri ve monomerler

arasındaki aç ı hesaplanmıştır. Ayrıca termodinamik fonksiyonlar hesaplanarak dimer ve trimer yapılar karşılaştırılmıştır. Gözlenen trimer yapının, önce dimere daha sonra da monomer türlerine parçalandığı belirtilmiştir. (Arbeola *et al.* 1981).

Düşük konsantrasyonlarda katodik dye (akridin orange, safran ve proflavin), surfaktant (SDS) sistemlerinin emisyon davranışlarını hesaplamak için basit bir agregat model kullanılmıştır. İyon çiftinin ilk oluşumu, surfaktant moleküllerinin agregasyonu, nötral ya da pozitif yüklü agregat ve dye'in dimerizasyonu için sırasıyla  $K_0$ ,  $K_S$ ,  $K_D$  hesaplanmıştır.  $K_0$  ve  $K_S$  değerleri elektrostatik etkileşmede beklenenden daha büyüktür. Bu da hidrofobik etkiyi göstermektedir.  $K_D$  ise saf sulu çözeltilerdeki dimerizasyonu için hesaplanan değerden 10-20 kat daha büyük olduğu belirtilmiştir (Neuman and Gehlen 1990).

Katyonik dye olan metilen mavisinin (MB) negatif yüke sahip SDS içerisindeki davranışı incelenmiştir. Düşük SDS (<1 mM) konsantrasyonunda bir agregat oluştuğu ancak bunun çökelek halinde çözünmeyen dye-surfaktant şeklinde olduğu belirtilmiştir. SDS konsantrasyonu artırılmasıyla çözünme problemi ortadan kalkmakta ve alınan spektrumlarda H agregat oluşumunun gözlendiği belirtilmektedir (Woo *et al.* 1986).

Floresin'in, SDS, CTAB ve TX-100 içerisindeki fotofiziksel özellikleri incelenmiş ve iyonik surfaktantlarla bir etkileşime girerken TX-100 ile etkileşmediği görölmüştür. Ancak CTAB'deki etkileşim, SDS'den çok farklılık göstermektedir. CTAB içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları incelendiğinde monomer bandında bir kayma olmuş ve şiddetinde de bir artma gözlenmiştir. Fakat SDS'de sadece monomer bandının şiddetinde bir artma olduğu gözlenmiştir (Biswas 1999).

Rhodamin'in üç yeni türevi sentezlenmiş ve bunların SDS, CTAB ve TX-100 içerisindeki davranışları incelenmiştir. Negatif yüklü olduğu için SDS ile bu bileşikler arasında elektrostatik olarak bir etkileşim gözlenmiş ve CMC altındaki değerlerde agregat formunun, CMC değeri üstündeki SDS konsantrasyonun da ise monomer

formunun baskın olduğu gözlenmiştir. CTAB ve TX-100 içerisinde ise bu şekilde bir etkileşim olmasa da kompleks bir durum olduğu belirlenmiştir (Pal *et al.* 1996).

Rhodamin 3B (Rh 3B), Rhodamin 3G (Rh3G) ve Pyronin B (PyB) bileşiklerinin değişik çözücülerde ve 22-230°C sıcaklık aralığında oluşabilecek agregasyon prosesi incelenmiştir. Bu bileşiklerden Rh3G nin toluen içerisinde artan sıcaklıkla dimerizasyon denge sabitinin arttığı gözlenmiştir. Bu bileşiğin maruz kaldığı dimerleşmenin J tipi olduğu ancak, H tipi dimerleşme ile de dengede olduğu absorpsiyon spektrumları ile belirlenmiştir. Absorpsiyonda gözlenen H dimerinin floresans spektrumunda gözlenmediği ayrıca gösterilmiştir. Rh3B kullanılan çözücüye göre farklı davranış göstermiştir. Bazı çözücülerde konsantrasyondan ve sıcaklıktan etkilenmediği bulunmuştur ki bu da floresans tekniği ile bir zıtlık oluşturmaktadır. Aynı durum PyB için de gözlenmiştir. Bu bileşiklerin değişik çözücülerdeki davranışları incelenerek oluşan dimerizasyon türü belirlenip bunlar için denge sabitleri hesaplanmıştır ( Kemnitz *et al.* 1991).

Rhodamin B'nin (Rh B) sulu ortamda nötral ve katyonik formları ile yapılan çalışmada ise konsantrasyonun artırılmasıyla H bandının gözlendiği belirtilmiştir. Ancak bu iki formun, hesaplanan dimerizasyon sabiti ve oluşan H bandında pek büyük fark olmadığı gözlenmiştir. Ayrıca bu türler için bazı termodinamik parametrelerde hesaplanarak bu durum desteklenmiştir (Arbeola and Ojeda 1982).

Floresin ve RhB' nin sulu ortamda absorpsiyon ve floresans karakteristiği sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve bazı termodinamik parametreler hesaplanmıştır. Bunlar monomer-dimer dengesine göre hesaplanmıştır. Floresin ve RhB'nin belli bir konsantrasyondan sonra H dimerleri gözlenmiştir. Bu bant dikkate alınarak monomer-dimer denge sabiti bazı eşitlikler yardımıyla hesaplanmıştır. Bu iki bileşiğinde dimerleşmesinde hidrojen bağının etkisi tartışılmıştır (Rohatgi *et al.* 1966).

Rhodamin 3B (Rh3B)'nin Hectorite kili içindeki spektroskopik çalışmaları zamanın ve konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve fotofiziksel özellikleri belirlenmiştir. Bu çalışmada Rh3B moleküllerinin Hectorite yüzeyine veya iç tarafında tutunmasına bağlı olarak oluşabilecek farklılıklar incelenmiştir. İlk olarak yüzeye tutulan Rh3B'nin J agregasyonu gözlenirken, iç bölgelere göç eden moleküllerin disagregasyon a sebep olduğu belirtilmiştir (Chaudhuri *et al.* 2000).

Katyonik bir dye olan 3-3 - dietil tiyosiyanin iyot (THIA) bileşiğinin anyonik surfaktant olan aerosol OT (AOT) ile etkileşimi absorpsiyon spektroskopi tekniği ile incelenmiştir. 422 nm'de gözlenen monomer bandının yanında bu ortamda 366 ve 377 nm'de olmak üzere iki band gözlenmiştir. AOT'nin düşük konsantrasyonlarında bile bu H agregasyon gözlenmiştir. Genel olarak cyanine bileşiklerinde J ve H agregata rastlanılabilmektedir. Bu çalışmada H agregasyonun floresansının gözlendiği savunulmuş ve bu durum AOT konsantrasyonunun artırılmasıyla ortamda bulunan THIA<sub>6</sub>AOT<sub>6</sub> agregatına dye molekülünün adsorbe olması ile ilişkilendirilmiştir (Mandal *et al.* 2000).

Siyan dye bileşiği 1,1-dietil-2,2'-siyan iyodit (PIC)'in Ca-montmorillonit (clay)'in sulu çözeltisi içerisindeki agregasyon davranışları UV-Vis spektroskopi tekniği kullanılarak incelenmiştir. Sulu çözeltilerdeki monomerik dye'in absorpsiyonu, kil ilave edildikten sonraki absorpsiyonları ile karşılaştırılmıştır. Dye'in sulu çözeltisine kil ilave edildikten sonra maksimumu 574 nm'de keskin bir pik olan J-agregasyon görülmüştür. J-agregatlar içinde monomerlerin rastgele ve kantitatif dönüşümü, çözeltideki kil konsantrasyonu ile kontrol edilmiştir. Dye çözeltisine kil ilavesi ile J-agregasyonunun absorbans yoğunluğu artarken, monomerin absorpsiyon bandının şiddetinde azalma meydana gelmektedir. Bu değişimler kil ilavesi ile lineer bir şekilde dye monomerlerin, J agregatlara dönüştüğünü göstermektedir (Samha *et al.* 2005).

Rose bengal'in %2'lik etanol içerisinde KNO<sub>3</sub> varlığında agregasyona maruz kaldığı belirtilmiştir. Agregasyonun iki basamakta gerçekleştiği savunulmuştur. Birinci basamak potasyum iyonu ile dye molekül anyonu arasında nötral bir kompleks

oluşumu, ikincisi nötral kompleks ile diğer dye molekülü arasındaki etkileşim sonucu dimerik formun gözlenmesi şeklindedir (Valdes-Aguilera *et al.* 1988).

Bir katyonik indikatör olan metilen mavisi (MB) ile SDS arasındaki etkileşim Rayleigh saçılması, UV-VIS absorpsiyon ve floresans spektroskopisi teknikleri kullanılarak incelenmiştir. CMC altında MB, SDS ile H agregat oluşturmakta ve floresans özellik göstermemektedir. Floresans ömrü suda 380 ps, CMC üzerindeki SDS konsantrasyonunda ise 615 ps olarak bulunmuştur (Carroll *et al.* 1999).

Perylene ve floresin arasındaki enerji transfer prosesi CTAB miseli içerisinde incelenmiştir. Misel sisteminde kuenleşme olduğu ve bunun statik olarak gerçekleştiği belirlenmiştir (Sanchez *et al.* 1996).

Katodik dye metilen mor'un (MV) anyonik SDS, katodik CTAB ve yüksüz TX-100 ile CMC'nin altındaki ve CMC konsantrasyonlarındaki davranışları spektrofotometrik yöntem ile çalışılmıştır. CMC altındaki SDS konsantrasyonlarında dimer ve trimer yapılar oluşurken, konsantrasyon artışı ile agregasyonun monomere kaydığı gözlenmiş ve dengenin monomer  $\rightleftharpoons$  dimer  $\rightleftharpoons$  trimer şeklinde olduğu belirtilmiştir. TX-100 içeren çözeltilerin alınan absorpsiyon spektrumlarında, CMC üzerindeki konsantrasyonlarda sadece monomerlerin absorpsiyonunun arttığı, fakat agregasyon pikinin değişmediği, CTAB ihtiva eden çözeltilerin absorpsiyon spektrumlarında ise herhangi bir değişiklik gözlenmediği belirtilmiştir (Sarkar and Poddar 2000).

40 $\mu$ M PIC ve 5,10<sup>-4</sup> g/dl PVS konsantrasyonunda alınan absorpsiyon spektrumlarında maksimumu 565 nm'de olan bir J-agregat gözlenmiştir. Bu özellikteki karışım için, dye molekülü polimer zincirdeki SO<sub>3</sub><sup>-2</sup> gruplarının her birine bağlıdır ve agregatların fiziksel boyutu her zincirin polimer sayısı ile tespit edilmektedir. Bu J-agregasyonların floresans ömrü ve floresans kuantum verimleri sırasıyla 17 $\pm$ 3 ns ve 0,030 $\pm$ 0,002 olarak bulunmuştur (Quitevis and Horng 1993).

İki siyan dye bileşiği PIC ve DYE A konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir ve her iki dye'nin dimerizasyonu için  $\Delta S_D$ ,  $\Delta G_D$  ve  $\Delta H_D$  hesaplanmıştır.  $\Delta H_D$  değerleri her iki dye için aynı bulunmuştur. Bu durum her iki dye'in aynı aromatik çekirdeğe sahip olmasından kaynaklanmaktadır. N-atomlarındaki yük yoğunluğu DYE A'da PIC'den daha yüksek olduğundan  $\Delta G_D$  değerlerinde önemli farklılıklar gözlenmiştir. DYE A'nın H-agregasyon oluşumu ile PIC'den daha fazla su molekülleri serbest kalır ki bu da çözücüdeki entropi değişiminin artmasına sebep olmaktadır. Bu yüzden DYE A'nın entropi değişiminin pozitif olduğu bildirilmiştir (Neumann and Pollmann 2002).

Pyrene bileşiğinin, koloidal  $TiO_2$  ile hazırlanan çözeltisinden elde edilen floresans ve absorpsiyon spektrumlarının, su ile hazırlanan çözeltisinin sahip olduğu spektrumlarla karşılaştırıldığında, absorpsiyon spektrumunda çok büyük bir değişiklik gözlenmediği belirtilmiştir. Floresans spektrumlarında ise kayma olmadığı ancak şiddetinde bir azalma olduğu gözlenmiştir. Bu nedenle yapılacak kuantum verimi hesaplamaları için bir denklem önerilmiştir. Bu denklemde dye moleküllerinin koloidal yüzeye tutunmuş olmaları esas alınmış ve pH etkisi de tartışılmıştır (Shatalov *et al.* 1996).

Siyan dye 1-cetyl-2-(para-X-substitue)styrylpyridinium bromid ve 1-cetyl-4-(para-X-substitue)styrylpyridinium bromid (X=  $-N(CH_3)_2$ ,  $-OCH_3$ ,  $-Cl$  ve  $-OH$ )'in CTAB çözeltisi içerisindeki agregasyon davranışları absorpsiyon spektroskopisi ile incelenmiştir. Sürfaktant-dye etkileşiminin dye-dye etkileşiminden daha büyük olduğu bu yüzden surfaktant ilavesinin dye moleküllerinin disagregasyonu ile sonuçlandığı belirtilmiştir (Mishra and Behera 1989).

Bir başka dye bileşiği olan 3,3-dietil 9-metiltiyokarbosiyanın (DTC) üç farklı polielektrolit ortamındaki absorpsiyon spektrumları incelenmiş ve H agregat oluşumu üç elektrolitte de gözlenmiştir. Alınan floresans spektrumların şiddetinde de dye /elektrolit oranı ile azalma gözlenmiştir. Ancak oluşan dimerin kuantum verimi artma göstermiştir (Chisibov *et al.* 2002).

Bir karbosiyan bileşiği için kolloidal SnO<sub>2</sub> ve SiO<sub>2</sub> içerisinde H agregat oluşumu gözlenmiştir. Agregasyon için bir mekanizma geliştirilerek güçlü elektrostatik etkileşimin ilk basamakta olduğu yani dye'in yüzeye adsorbe olduğu, daha sonra ortamda bulunan diğer dye bileşiğinin agregat oluşturmak üzere etkileştiği öne sürülmüştür (Barazzak *et al.* 2000).

Rh B ve pH =1'de TiO<sub>2</sub>, pozitif yüklüdür. Dolayısıyla elektrostatik itmelerden dolayı RhB molekülleri TiO<sub>2</sub> yüzeyine kolaylıkla adsorbe olamamaktadır. Ortama TiO<sub>2</sub>'nin eklenmesi absorpsiyon veya floresansta bir değişime neden olmamaktadır. Ancak O<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> atmosferi ortamında zamana bağlı olarak bir farklılık gözlenmiş ve bunun için bir mekanizma önerilmiştir (Qu P 1998). Bir başka çalışma da ise, ortama anyonik bir surfaktant olan sodyum dodesil benzen sulfat (DBS)'nin eklenmesi ile etkileşim sağlanmaktadır. DBS, TiO<sub>2</sub> yüzeyini modifiye edip, dye molekülü ile etkileşimi sağlamıştır. RhB'nin sadece DBS veya TiO<sub>2</sub> ile etkileşimi söz konusu değilken, her ikisinin varlığında H bandı oluşturmakta ve monomer band şiddeti azalmaktadır. Bu da DBS nin agregasyonda rol oynadığını göstermektedir (Qu P 1998).

Katodik dye olan safran-O (SO) ile anyonik Sodyumdodesilsülfat (SDS) ve Sodyumdodesilsülfonat (SDS<sub>0</sub>), yüksüz Polioksietilensorbitanmonolaurat (Tween 20) ve Polioksietilendodesilether (Brij 35), katodik Dodesiltrimetilamonyumbromit (DTAB) ve Laurysülfobetan (LBS)'nin sulu ortamdaki etkileşimi konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Hesaplanan bağlanma sabiti (K<sub>b</sub>) değerlerine göre SO'nun misellere bağlanma eğilimi Tween 20>Brij 35>SDS>SDS<sub>0</sub>>LBS şeklindedir. Metanol, dimetilformid (DMFA) ve 1,4 dioksan (DX) gibi çözücüler, SDS ve Tween 20'nin kritik misel konsantrasyonu artmasına ve misel oluşumunun azalmasına neden olmuştur. SO'nun misellere bağlanması çözücü konsantrasyonunun artması ile azaldığı bildirilmiştir (Göktürk *et al.* 2003).

Rhodamin B, Rhodamin 3B, Rhodamin 3G ve Rhodamin S dye bileşiklerinin sulu ortamdaki absorpsiyon spektrumları konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Absorpsiyon spektrumlarına göre, artan konsantrasyonla mavi bölgede



yeni bir bant oluştuğu ve monomer bant şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. Ölçümler sonucunda, monomer ve dimerin osilatör güçleri, dimerdeki iki monomer arasındaki mesafe ve geçiş dipol momentleri ilgili denklemlerle hesaplanmıştır (Obermueller and Bojarski 1977).

Akridin sarısının absorpsiyon spektrumları konsantrasyonun fonksiyonu olarak incelenmiş ve maksimumları 490 nm'de olan monomer bandı ve 460 nm'de dimer bandı olmak üzere iki bant gözlenmiştir. Elde edilen spektrumların analizi için iki metot önerilmiştir. Birinci metoda göre monomerin mol kesri ve  $K_D$  değerleri hesaplanmıştır. Aynı veriler belirtilen ikinci metoda da uygulanmış ve her iki metoddan elde edilen sonuçların yaklaşık aynı olduğu görülmüştür. Ayrıca bu sonuçların değerlendirilmesinden dimerdeki monomer molekülleri arasındaki etkileşim hakkında da bilgi elde edilmiştir (Antonov *et al.* 1999).

Rhodamin B, Rhodamin 6G ve akridin kırmızısının su ve etanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları sıcaklığın ve konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir ve monomer-dimer dengesi tartışılmıştır. Konsantrasyon artışına bağlı olarak oluşan dimer ve monomerlerin osilatör güçleri ve dimerizasyon sabitleri hesaplanmıştır. Sıcaklık çalışmalarından da termodinamik fonksiyonlar hesaplanmış ve sıcaklığın dimerizasyon denge sabitine etkisi tartışılmıştır (Selwyn and Steinfeld 1972).

Rhodamin B, Rhodamin 3B ve Rhodamin 6G dye bileşiklerinin toluen, 1-klor naftalin ve fenatren ortamında 22-230°C sıcaklık aralığındaki absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. Dimerizasyon denge sabitinin sıcaklık artışı ile arttığı ve Rhodamin 6G'nin klorit varlığında toluen içerisinde 230°C de denge sabitinin  $3 \times 10^8 \text{ M}^{-1}$  gibi büyük bir değere sahip olduğu belirtilmiştir. 230°C de dimer floresans ömrü 100 ps iken oda sıcaklığında yaklaşık 4 ps azaldığı gözlenmiştir. Rhodamin 6G'nin klorit içeren sistemlerde, floresans özellik gösteren J dimerleri ile floresans özellik göstermeyen H dimerlerin dengede olduğu belirtilmiştir. Klorit içeren çözeltilerde Rhodamin 6G'nin dimerizasyon denge sabiti per-klorit içeren çözeltilere kıyasla 1000 kat daha yüksek olduğu tespit edilmiş ve Rhodamin B'de, agregasyon eğiliminin daha az olduğu

gözlenmiştir. Zwitter iyon çiftlerinin daha az olduğu sistemlerde floresans dimerlerin ömürleri daha uzun ve sıcaklığa bağlı olduğu belirtilmiştir (Kemnitz and Yoshihara 1991).

1,1-dietil-2,2-karbosiyanin iyodit (DIC) ve 1,1-dietil-2,2-dikarboksiyanin iyodit (DDI) bileşiklerinin sulu ortamda oluşturdukları agregasyonlar zamandan bağımsız olarak absorpsiyon spektroskopi tekniği kullanılarak incelenmiştir. Her iki bileşiğin de belirli konsantrasyon aralığında agregasyonlarının olduğu belirlenmiştir. DCI ve DDI bileşiklerinin 293 K'de dimerizasyon denge sabitleri sırasıyla  $9,8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  ve  $1,6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Bu iki bileşiğin entalpi değişimleri ise sırasıyla -6,7 ve -7,7 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. DIC ve DDI bileşiklerinin konsantrasyonlarının artırılması ile birlikte tetramer yapıların olduğu belirtilmiştir ve bu bileşiklerin tetramer formlarının denge sabitleri ve entalpi değişimleri hesaplanmıştır. Her iki bileşiğin agregasyonunda kuvvetli hidrofobik güçlerin etkili olduğu belirtilmiştir. Etanol içerisinde DCI bileşiğinin absorpsiyon bant genişliğinin sıcaklığa bağlı olması, çözücü ve DCI molekülleri arasında güçlü etkileşim olmadığını göstermektedir. DCI bileşiğinin sulu ortamda ve NaCl varlığında J agregat oluşturduğu da belirtilmiştir (Min *et al.* 1998).

PIC, akridin sarısı ve Rhodamin 6G dye bileşiklerinin bir polielektrot olan polistiren sülfonat içerisindeki absorpsiyon spektrumları incelenmiştir. J agregat dye/elektrolit oranının 0,1'in altındaki değerlerde gözlenirken, H agregat yüksek oranlarda gözlenebilmiştir. H agregatın gözlendiği konsantrasyonlarda kuenleşmenin olduğu belirtilmiştir (Peyratot *et al.* 2001).

Negatif yüklü kolloidal silika ile katyonik dye bileşikleri olan Pyronin B ve Pyronin Y'in etkileşimleri zamandan bağımsız olarak absorpsiyon ve floresans spektroskopi teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Kolloidal silika konsantrasyonu sabit tutularak dye bileşiklerinin konsantrasyonları artırıldığında absorpsiyon bantlarında maviye kayma gözlenmiştir. Monomer bandlarına göre daha yüksek enerjili bölgede gözlenen bu

bantlar H agregat bantları olduğu belirtilmiş ve monomer-dimer dengesi, eksiton teorisi kullanılarak tartışılmıştır (Arık and Onganer 2003).

Yedi dikarbosiyan dye ve 5,5'-mezo pozisyonundaki izomerlerinin sulu çözeltideki J-agregatlarının oluşumu absorpsiyon ve floresans spektroskopi teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Monomer ve dimerlerin molar absorpsiyon katsayıları ( $\epsilon_M$  ve  $\epsilon_D$ ), dimer denge sabiti ( $K_D$ ) ve dimerizasyon entalpisi ( $\Delta H_D$ ) dye konsantrasyonu ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak alınan absorpsiyon spektrumlarından elde edilmiştir. 0,01 mol/dm<sup>3</sup> KCl sulu çözeltisinde, gözlenen J-agregasyonun 20-80 monomerin oligomer oluşturması sonucu gerçekleştiği ve dimer oluşumunu etkileyen 5,5' pozisyonundaki izomerin agregat oluşumunda da önemli rol oynadığı belirtilmiştir (Takahashi *et al.* 2005).

Kolloidal silika çözeltisi içerisinde Uranil asetatın fotokimyasal özellikleri incelenmiştir. Suyu göre, silikalı çözeltinin floresans şiddetinde artma gözlenmiştir. Uyarılmış halin yarı ömrü su için 11 $\mu$ s, silika için 440 $\mu$ s olarak ölçülmüştür. Ayrıca değişik kuençır ile silika ortamında uranil iyonunun etkileşimi incelenmiştir (Wheeler 1984).

Polimer-surfaktant agregatta, MC540'ın fotoizomerizasyonu çalışılmıştır. Poly(vinylpyrrolidone) (PVP) içeren MC540'ın sulu çözeltisinde SDS'nin konsantrasyonu artırıldığında emisyon kuantum verimi ve floresans ömrünün arttığı gözlenmiştir. Bu durum polimer-surfaktant agregatları oluştuğunda, MC540'ın nanradyatif fotoizomerizasyon proseslerini geciktirdiğini gösterir. PVP'ye bağlanması için SDS nin CMC 0,5mM olarak bulunmuştur. Bu da saf su içerisindeki SDS nin CMC (8 mM)'den 16 kat daha küçük olduğu belirtilmiştir (Sobhan 2002).

MC540'ın fotofiziksel özellikleri incelenmiş ve farklı oranlardaki su-dioksan karışımlarındaki floresans kuantum verimleri ( $\phi_f$ ), floresans ömürleri ( $\tau_f$ ) hesaplanmıştır. %100 dioksan içerisinde floresans kuantum verimi 0,52, floresans ömrü 1490 ps iken

çeşitli oranlardaki su ilavesi ile kuantum verimlerinin ve floresans ömürlerinin azaldığı, %100 su içerisinde ise floresans kuantum verimi 0,04 ve floresans ömrü 110 ps olduğu belirlenmiştir. MC540'ın radyasyonlu hız sabiti ( $k_r$ );  $k_r = \phi_f / \tau_f$  denkleminde ve radyasyonsuz hız sabiti değeri ( $k_{nr}$ );  $k_{nr} = (1-\phi_f) / \tau_f$  denklemlerinden faydalanılarak hesaplanmıştır. MC540'ın  $k_{nr}$  değeri dioksan içerisinde  $0,32 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ , su içerisinde bu değer neredeyse 27 kat arttığı ve  $8,73 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$  olduğu rapor edilmiştir. Dioksan ve suyun vizkozite değerlerinin birbirine çok yakın olduğundan bu fark vizkoziteden kaynaklanmamaktadır. Polariteye bağlı bariyer modeline göre izomerizasyon denge sabiti [ $k_{iso} = A \exp(-E_b/RT)$ ] polariteye bağlı terimleri içerir [ $A \exp\{-(E_b^0 + 30Z)/RT\}$ ] ve polarite terimi [ $A \exp\{ZE_T(30)Z/RT\}$ ] şeklinde ifade edilmektedir. Denklemden polariteye bağlı terimler polarite artışı ile hızlı bir şekilde artmaktadır. Bu durum MC540'ın su içerisindeki  $k_{nr}$  değeri dioksana göre 27 kat daha büyük olmasını açıklamaktadır. MC540 için daha yüksek polaritelerde  $k_{nr} = k_{iso}$  dur. Bu modele göre  $\ln(k_r)$ 'ye karşı  $E_T(30)$ 'un grafiği, pozitif lineer bir doğru şeklindedir. Düşük polaritelerde MC540'ın radyasyonsuz değeri neredeyse aynı kalır. MC540'ın su-AOT karışımı içerisindeki  $k_{nr}$  değeri su ile karşılaştırıldığında 62 kez, diokсандan ise 2 kat daha yavaştır. Bu durum yalnızca polariteyle açıklanamaz. Büyük MC540 moleküllerinin AOT molekülleri arasındaki kompleks oluşumu ile izah edilebileceği belirtilmiştir (Mandal 1999).

Katyonik formundaki Floresin'in SDS, TX-100 ve CTAB etkileşimleri incelenmiştir. SDS ve TX-100 ile herhangi bir etkileşim olmazken, CTAB ile etkileştiği ve bu ortamda absorpsiyon şiddetinde artma ile daha stabil duruma geçtiği belirtilmiştir. Ancak Floresin'in yedi değişik türlerinden bazılarının bu üç miselle de etkileştiği görülmüştür. Bütilerfloresin'in SDS ve TX-100'deki davranışlarında farklı özellikler gözlenmiştir. Yeşil renkte olan bu bileşiğin sulu çözeltisinde 420-500 nm aralığındaki spektrumu bu iki misel ortamında renksiz ve ancak ¼ oranında şiddete sahip olduğu belirtilmiştir. Ancak kuantum veriminde ve floresans ömürlerinde bir değişim olmamıştır. Bu da bileşiğin bu misellerde nötral lakton formunda olduğunu göstermektedir. Bu bileşik, anyon ve katyonik formda bulunmasından dolayı biyolojik

sistemlerde çok önemlidir. Bu misellerde bu bileşiğin davranışı biyolojik sistemlerde yeni ve etkili bir floresans probe olacağını göstermektedir (Song *et al.* 2000).

Etilfloresin ve dietilfloresin'in kolloidal TiO<sub>2</sub> içindeki davranışları incelenmiş ve etilfloresin'in içerisindeki TiO<sub>2</sub> konsantrasyonu artırıldığında 508 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı azalırken, 460 nm'de gözlenen yeni bandın şiddetinin arttığı görülmüştür. 470 nm'de gözlenen isosbestik nokta, TiO<sub>2</sub> de dye moleküllerinin iki farklı halinin mevcut olduğunu göstermektedir. Bu türlerin adsorplanan ve adsorplanmayan serbest moleküller olduğu belirtilmiştir. Dietilfloresin'in etanol içerisinde alınan absorpsiyon spektrumunda 460 nm'de absorpsiyon bandı gözlenirken kolloit ile etkileşmediği belirtilmiştir. Bu durum etilfloresin'deki hidrojenin etil grubu ile substitue olmasından kaynaklanmaktadır (He 1998).

Siyan bileşiklerinin surfaktantlar varlığında disagregasyon a maruz kaldığı daha önce yapılan çalışmalarda belirtilmiştir. Dört farklı siyan bileşiğin etanol içerisindeki davranışları incelenmiş ve yapılan çalışmada üç bileşiğin H, bir bileşiğin ise J agregat oluşturduğu absorpsiyon spektrumlarından gözlenmiştir. Düşük SDS konsantrasyonunda bileşiklerin davranışı sulu ortam davranışı ile benzerlik gösterirken, artan SDS konsantrasyonu ile dimer bandının kaybolduğu ve monomer bandının arttığı gözlenmiştir. Yüksek SDS konsantrasyonlarında monomer bandının şiddetinin artmasının yanı sıra 8,18 ve 20 nm'lik kaymalar gözlenmiştir. J agregasyon gözlenen bileşikte de benzer davranış gözlenmiştir (Chisibov 1999).

Pyronin B (PyB) ve PyroninY (PyY)'nin sulu ortamdaki, floresans ve absorpsiyon spektrumları zamanın ve pH'nın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. R<sup>+</sup> olarak kabul edilen dye bileşiklerinin sulu ortamda zamanla ROH formuna dönüştükleri ve PyB için 566 nm gözlenen floresans maksimumunun azaldığı belirtilmiştir. PyY için de benzer sonuçlar elde edilmiştir. pH değiştirildiğinde de aynı sonuçlar elde edilmiştir. pH artıkça ROH formunun daha baskın olduğu gözlenmiştir. Aynı grubun, bu bileşiklerin SDS, CTAB ve TX-100 misel sistemlerinde yapmış oldukları bir başka çalışmada, CMC

konsantrasyonları florometrik titrasyonla tespit edilmiştir. Bu şartlarda yine  $R^+$  ve ROH dengesi zamanın bir fonksiyonu olarak tartışılmıştır. (Baraka *et al.* 1991, 1992)

Bir başka grup tarafından RhB, R6G ve akridin sarısının su, etanol içerisindeki absorpsiyon spektrumları konsantrasyon ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Artan konsantrasyon ile elde edilen dimer ve monomer yapıların osilatör güçleri ve dimerizasyon sabitleri hesaplanmıştır. Sıcaklık çalışmalarından da termodinamik fonksiyonlar hesaplanmış ve sıcaklığın dimerizasyon denge sabitine etkisi tartışılmıştır (Sell *et al.* 1972).

Metilen mavisi (MB)'nin misel sistemlerdeki (misel ve ters misel) davranışlarını inceleyen bir grup, su içerisinde MB'nin  $K_D$  değeri hesaplanması için aşağıda verilen modeli kullanmışlardır. Bu modele göre;



şeklinde bir denge söz konusu olup, absorbans böyle bir durumda

$$A = (\epsilon_M[M] + \epsilon_D[D])b$$

şeklinde tanımlanır. Burada M monomer, D dimer,  $\epsilon_M$  ve  $\epsilon_D$  sırasıyla monomer ve dimerin molar absorpsiyon katsayısını ifade etmektedir.

$$C_{\text{toplam}} = 2[M] + [D]$$

olup  $C_{\text{toplam}}$  toplam konsantrasyonu temsil ederken,  $K_D$  dimerizasyon denge sabiti aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$K_D = \frac{[D]}{[M]^2}$$

$$[M] = \frac{\sqrt{1 + 8K_D C_{\text{toplam}} - 1}}{4K_D}$$

$$A = \frac{b}{4K_D} \left\{ \varepsilon_M \left( \sqrt{1 + 8K_D C_{\text{toplam}} - 1} + \left( \frac{\varepsilon_D}{2} \right) \left[ C_{\text{toplam}} - \left( \sqrt{1 + 8K_D C_{\text{toplam}} - 1} \right) \right] \right) \right\}$$

deneysel verilerin fit edilmesi ile  $C_{\text{toplam}}$ 'ın bir fonksiyonu olarak çizilen grafikten  $K_D$  ve  $\varepsilon_D$  değerleri belirlenebilir.

$$X_t = f_{H_2O} X_{H_2O} + f_o X_o$$

$X_T$  ise mikroheterojen sistemin konsantrasyonu ya da MB'nin spesifik konsantrasyonu,  $X$  her bir safhadaki türün konsantrasyonu,  $f$  kısmı hacimdir.

$$f_{H_2O} = V_{H_2O} / V_{\text{toplam}}$$

$$X_{H_2O} = X_T / f_{H_2O}$$

$${}^R K_D = \frac{[D]_{H_2O}}{[M]_{H_2O}^2} = \frac{[D]}{[M]^2} f_{H_2O} = K_D f_{H_2O}$$

${}^R K_D$ , bölgesel monomer ve dimer konsantrasyonlarını içeren gerçek denge sabitini ifade etmektedir.

Bu yolla hesaplanan  $K_D$  değeri  $3,8 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  olarak bulunmuştur. Misel ve ters misel sistemlerdeki  $K_D$  değeri de benzer yolla bulunabilir. Misel sistemlerde hesaplanan  $K_D$  değeri sudaki  $K_D$  değeri ile karşılaştırıldığında iki üç kat daha küçük olduğu

belirtilmiştir. Bu durum dimerlerin, ters misellere göre suda daha etkili bir şekilde oluştuğunu göstermektedir. Benzer etkiler SDS içinde de gözlenmiştir (Divinomar 2003).

Işımasız prosesler üzerine çözücü etkisini incelemek için Rhodamine B'nin asidik formunun nitril çözücüleri içerisindeki davranışları çalışılmıştır. Işımasız prosesin hız sabiti tabii logaritmasının ( $\ln k_{nr}$ ) çözücü polaritesi  $E_T(30)$  ile lineer olarak arttığı ve ışımasız prosesin hız sabitinin çözücü polaritesine bağlı olduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra aktivasyon enerjisi  $E_a$ 'nın ise çözücü polaritesinden bağımsız olduğu gözlenmiştir. Bu durumun nitril çözücüleri ile Rhodamine B'nin  $-COOH$  grubu arasında dipol-dipol etkileşmelerinin gerçekleştiği ve bu etkileşmenin hidrojen bağı etkileşimi kadar kuvvetli olmayışından kaynaklandığı belirlenmiştir (Casey *et al.* 1992).

Ksanten dye bileşiklerinden Rhodamine B ve Rhodamine 3B'nin su ve etanol çözücüleri içerisinde fotofiziği üzerine çözücünün ve moleküler yapının etkisi incelenmiştir. Etanol içerisinde Rhodamine B bileşiğinin absorpsiyon maksimumu 552 nm iken,  $PhCOOH$  ve  $PhCOOEt$  gruplarından dolayı absorpsiyon maksimumunun daha düşük enerjili bölgeye kaydığı gözlenmiştir. Bu durumun ksanten halkası üzerindeki karboksifenil grubunun indüktif etkisinden kaynaklandığı ileri sürülmüştür. Ksanten halkasına bağlı fonksiyonel grupların etkileşim derecelerinin farklı olduğu ve bu etkileşim sonucunda da absorpsiyon ve emisyon spektrumlarında kaymaların olduğu belirlenmiştir. Ayrıca, Rhodamine dye bileşiklerinde meydana gelen iç dönüşüm prosesi incelendiğinde, molekül temel halde planar yapıda iken uyarılmış halde piramidal yapıya dönüştüğü belirlenmiştir. Bu dönüşüme amino gruplarındaki fonksiyonel grupların hareketinin sebep olduğu, dolayısıyla iç dönüşüm hızı yani radyasyonsuz hız sabiti ( $k_{nr}$ )'nin, moleküler yapının ve çözücü polaritesinin bir fonksiyonu olarak değişiklik gösterdiği açıklanmıştır (Arbeloa 1991).

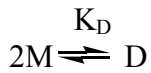
Gliserol, etilen glikol ve asetik asit çözücüleri içerisinde Rhodamine B bileşiğinin dimerik özellikleri incelenmiş ve  $10^{-4}$  M'a kadar incelenen konsantrasyonlarda molar absorpsiyon katsayısında artmanın meydana geldiği, monomer ve dimer arasında bir



denge hali oluştuğu belirlenmiştir.  $10^{-4}$  M'dan daha büyük konsantrasyonlarda ise trimer yapının oluştuğu bildirilmiştir (Muto 1976).

Rhodamine B ve sodyum floresin'in bazik sulu czeltelerinde, cşitli konsantrasyonlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak absorpsiyon ve emisyon spektrumlarının özellikleri incelenmiştir. Sodyum floresin için  $1 \times 10^{-2}$  M'da, Rhodamine B için ise  $1 \times 10^{-3}$  M'da absorpsiyon spektrumlarında dye agregasyonunun oluştuğu belirtilmiştir. Dimer basamağı için termodinamik fonksiyonlardan  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  nicelikleri hesaplandığında, pozitif entropi değişimi ve düşük entalpi değişiminin ortaya cıktığı grlmştr. Dye agregasyonu oluşumunda entropinin belirleyici olduğu ve hidrojen bağının da önemli bir rol oynadığı belirtilmiştir (Rohatgi 1965).

PIC bileşiğinin saf su içerisindeki absorpsiyon spektrumları konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak incelenmiş ve monomer-dimer dengesi tartişılmıştır. Buna göre PIC'nin monomer ve dimerleri arasındaki denge ;



şeklinde olduğu ve monomer ve dimer molar absorpsiyon katsayısı ise;

$$\epsilon(\bar{\nu}) = \chi \epsilon_M(\bar{\nu}) + 1/2(1 - \chi) \epsilon_D(\bar{\nu})$$

şeklinde olduğu ifade edilmiştir. Buradaki  $\epsilon_M(\bar{\nu})$  ve  $\epsilon_D(\bar{\nu})$  monomer ve dimerin molar absorpsiyon katsayıları,  $(\bar{\nu})$  dalga sayısı,  $\chi$  ise monomerlerin varlığında dye moleküllerinin fraksiyonu olup,  $K_D$  ve  $C$ 'nin bir fonksiyonu olarak yazılabilir. Buradan bütün konsantrasyonlar için  $K_D$  değerleri bilgisayar programı yardımı ile hesaplanmış ve PIC için  $K_D$  değerleri  $7,13 \times 10^2$  olarak bulunmuştur (Horng and Quitevis 2000).

Farklı konsantrasyonlardaki 1,1'-dietil-2,2'-siyan klorit'nin sulu çözeltilerindeki davranışları incelenmiştir. En düşük konsantrasyon  $1 \times 10^{-5}$  M'da absorpsiyon maksimumu 525 nm ve 490 nm'de olmak üzere iki pik gözlenmiştir. Konsantrasyon  $5 \times 10^{-5}$  M'a kadar çıkarıldığında spektrumlarda değişiklik meydana gelmezken konsantrasyon  $1 \times 10^{-3}$  M'a çıkarıldığında 484 nm'de yeni bir absorpsiyon bandı meydana gelmiştir. 496 nm'de tek bir isosbestik nokta tespit edilmiştir. Bu da konsantrasyon  $1 \times 10^{-3}$  M'a çıkarıldığında monomer  $\rightleftharpoons$  dimer dengesinin oluştuğunu yani ortamda iki türün bulunduğunu göstermektedir. Monomer-dimer dengesi için  $K_D$  değeri  $K_D = [D]/[M]^2$  denkleminde hesaplanmış ve  $1 \times 10^3$  M<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur (Graves *et al.* 1975).

PIC bileşiğinin sulu çözeltilerdeki absorpsiyon spektrumları konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir.  $2,35 \times 10^{-5}$  mol/L konsantrasyonunda 490 nm ve 525 nm'de iki monomerik pik tespit edilmiştir. Konsantrasyon  $7,0 \times 10^{-4}$  mol/L'ye çıkarıldığında dalga boyu 572 ile 577 nm arasında J-agregasyon bandı gözlenmiştir. Konsantrasyon  $10 \times 10^{-3}$  mol/L'ye kadar çıkartıldığında J-agregasyon bandının şiddetinin arttığı ve 490 nm ve 525 nm'de gözlenen monomer bantlarının azaldığı belirtilmiştir. Bu durum, dye konsantrasyonunun artırılmasının J-agregasyonu favori kıldığını göstermektedir (Berlepsch *et al.* 2000).

MC540'nin bir türevi olarak sentezlenen BLK'nın etanol içerisindeki fotofiziksel özellikleri incelemiştir. Floresans kuantum verimi  $\phi_f = 0,11 \pm 0,01$  ve floresans ömrü  $\tau_f = 480 \pm 30$  ps olarak ölçülmüştür. Radyasyonlu denge sabiti Strickler-Berg denkleminde hesaplanmıştır.

$$k_r = 2,88 \times 10^{-9} n^2 \frac{\int F(\nu) d\nu}{\frac{F(\nu)}{\nu^3} d\nu} \int \frac{\epsilon(\nu)}{\nu} d\nu$$

Buradaki  $F(\nu)$ , herhangi bir dalga boyundaki floresans yoğunluğunu ifade etmektedir. Bu denkleme göre hesaplanan  $k_r = 2,3 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  değerinin deneysel datalarla hesaplanan ( $k_r = \phi_f / \tau_f$ ) ile uygunluk gösterdiğini belirtmiştir. Yeni merosiyanin dye bileşiği olan BLK'nın fotofiziksel özellikleri MC540 ile karşılaştırılmıştır. BLK'nın daha az floresans özelliğe sahip olduğu gözlenmiştir. BLK için hesaplanan kuantum verimi, MC540'dan daha düşükken, floresans ömrünün daha büyük olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun, her iki dye bileşiğinin farklı izomerizasyona sahip olmasından kaynaklandığı belirtilmiştir (Benniston *et al.* 1998).

Merosiyanine540'ın poly(vinylpyrrolidone) (PVP) ve sodium dodecyl sulfate (SDS) varlığında alınan absorpsiyon spektrumları incelenmiş ve SDS konsantrasyonunun artırılması ile yaklaşık 500 nm'de olan ve floresans özelliğe sahip olmadığı belirlenen dimer bandının azaldığı gözlenmiştir. Saf su içerisinde kuantum verimi 0,04 iken ortama PVP ve SDS ilavesi ile kuantum veriminin arttığı gözlenmiştir. MC540'ın su içerisindeki floresans ömrü 110 ps olup tek tip durulmaya sahip olduğu bildirilmiştir (Sopha *et al.* 2001).

### **3 . MATERYAL VE YÖNTEM**

#### **3.1 Kullanılan kimyasal maddeler**

Çalışmalarda, Sigma firmasından temin edilen, Merosiyanin 540 ve referans olarak Rhodamin 101 kullanıldı. Sürfaktant materyallerden SDS Merck, CTAB Fluka, TX-100 ise Sigma firmalarından temin edilmiştir.

#### **3.2 Kullanılan alet ve cihazlar**

Çalışmalar esnasında aşağıdaki alet ve cihazlar kullanılmıştır.

Time Master Spektrofluorofotometre	: PTI TM3 Spektrofluorofotometer
Spektrofluorofotometre	: Shimadzu Rf-5301 PC Spektrofluorofotometer
Spektrofotometre	: Shimadzu UV-3101PC UV-VIS-NIR Scanning Spectrofotometer
Su Banyosu	: Grant W14 sıcaklık kontrollü sirkülatörlü su banyosu
Deiyonize Su Arıtma	
Cihazı	: Elga Maxima Ultra Pure Water
Otomatik pipetler	: Socorex

#### **3.3 Numunelerin hazırlanması**

Deneysel çalışmalarda, Merosiyanine 540 (MC540) ve misel olarak negatif yüklü sodyum dodesil sülfat (SDS), yüksüz Triton X-100 (TX-100) ve katyonik yüklü hegzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) kullanıldı. MC540'ın CCl<sub>4</sub>/metanol karışımı içerisinde  $1 \times 10^{-3}$  M'lık stok çözeltisi hazırlandı. Bu stok çözeltiden 50µl alınıp argon gazı ile çözücüsü uçurulduktan sonra deiyonize saf suda hazırlanan 20 mM'lık

SDS, TX-100 ve CTAB stok çözeltilerinden alınarak CMC'nin altındaki ve üstündeki değerleri içeren farklı surfaktant konsantrasyonlarda numuneler hazırlandı.

*SDS, CTAB ve TX-100 Çözeltilerinin Hazırlanması:* Genel olarak, misel konsantrasyonlarının belirlenmesi için ;

$$[M] = ([S] - \text{CMC}) / N_{\text{agg}}$$

eşitliğinden yararlanılır.

**Çizelge 3.1.** Misellerin özellikleri

Misel	CMC (mM)	N <sub>agg</sub>
SDS	8,10	60
CTAB	0,92	80
TritonX-100	0,30	144

Burada [M], misel konsantrasyonu; [S], surfaktant konsantrasyonu; CMC, kritik misel konsantrasyonu; N<sub>agg</sub> ise misel için agregasyon numarasını belirtmektedir. Çalışmada kullanılan MC540 için, bu misel sistemlerindeki CMC, fotometrik titrasyon metoduyla belirlenmiştir (Baraka *et al.* 1992).

### 3.4. Deney sıcaklıkları

DeneySEL ölçümler oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Ortam sıcaklığının etkisinin incelendiği denemeler 10°C ile 50°C aralığında yapılmıştır. Bu deneysel sıcaklıklar

Grant W14 sıcaklık kontrollü sirkülatörlü su banyosu vasıtasıyla sağlanmıştır. Ayrıca bu sıcaklıklar metin içerisinde ve şekillerde belirtilmiştir.

### **3.5. Metodlar**

#### **3.5.1. Floresans ve absorpsiyon spektrumlarının alınması ve absorbans ölçümleri**

Spektroskopik çalışmalar, elektromanyetik dalganın (fotonun) madde ile etkileşmesi esasına dayanır. Bu etkileşme, bir elektromanyetik dalganın madde tarafından absorpsiyonu veya emisyonu şeklinde gerçekleşir ve bu nedenle spektroskopik çalışmalar temelde absorpsiyon ve emisyon spektroskopisi olarak adlandırılırlar.

Spektrumun farklı bölgelerinde yapılan spektroskopik çalışmalar bize atom veya molekülün farklı özellikleri hakkında bilgi verirler. Morötesi bölgesi; moleküler bağ yapıları ve şekilleri, görünür bölge; elektronik geçişler ve maddelerin elektronik yapılarının durumu, kızıl ötesi ve uzak kızıl ötesi (Far – IR) bölgeleri ise moleküler bağların titreşim durumları ve moleküllerin dönme enerjileri hakkında bilgi verirler. Bu tür bilgilerin değerlendirilmesiyle incelenen örnek hakkında ayrıntılı bilgi edinilebilir.

Absorpsiyon spektroskopisinde elektromanyetik dalga, incelenecek malzeme üzerine gönderilir ve enerjisi malzeme içindeki atom veya molekülleri uyarabilecek mertebede olan fotonlar belli olasılıklarla absorblanırlar. Malzemeyi geçen elektromanyetik dalgalar analiz edildiğinde, absorblanan fotonlara karşı gelen dalga boylarında sayım değeri azalır veya bu noktalarda karanlık bölgeler oluşur. Bu sayım değerlerinin azaldığı veya karanlık bölgelerin oluştuğu dalga boyları her atom veya molekül için farklıdır. Dolayısıyla, analiz sonucunda elde edilen değerler malzeme hakkında bilgi sahibi olmamızı sağlar.

Absorpsiyon spektroskopisinde elektromanyetik dalganın örnek tarafından ne kadar absorblandığı Lambert-Beer yasası ile verilir. Bu yasaya göre, örneği (burada örneğin çözelti olduğu kabulü ile) geçen elektromanyetik dalganın şiddeti ;

$$I = I_0 e^{-C\epsilon d} \quad 3.1$$

ifadesiyle belirlenir. Bu denklemdeki  $C$ ; çözeltinin konsantrasyonu (M),  $\epsilon$ ; çözeltinin molar absorpsiyon katsayısı ( $M^{-1}cm^{-1}$ ) ve  $d$ ; elektromanyetik dalganın çözelti içinde aldığı yoldur (cm). Bunların üçünün birden çarpımı ise absorbans olarak tanımlanır.

Emisyon spektroskopisinde ise incelenecek olan malzemenin atom veya molekülleri, uygulanan bir elektromanyetik radyasyonla uyarılır. Malzemeyi oluşturan atom veya moleküllerin kendilerine özgü uyarılma seviyeleri olduğundan, incelenen malzeme ancak belli enerjilerden foton emisyonu yapabilir. Örnekten gelen bu fotonlar spektrofotometre ile analiz edilerek, malzeme hakkında bilgi sahibi olmamız mümkündür.

Çalışmalarımızda öncelikle MC540'ın oda sıcaklığında, saf su, SDS, CTAB ve TX-100 içeren ortamlardaki absorpsiyon ve floresans spektrumları alındı. Referans olarak kullandığımız Rhodamin 101'in floresans spektrumu alınıp ve uyarılma dalgaboyundaki absorbans değeri ölçüldü. Elde edilen floresans spektrumları düzeltilmiş floresans spektrumuna dönüştürüldü. Düzeltilmiş spektrumlar ile; kullanılan cihazın optik kısımlarının ve dedektörünün farklı dalga boylarındaki ışımaya farklı cevap vermesi ve cihaz içerisinde siyah cisim ışımından oluşacak etkiler minimuma indirgenmiş olur. Düzeltilmiş floresans spektrumları kullanılarak örneklerin kuantum verimleri hesaplandı.

### 3.5.2 Kuantum veriminin hesaplanması

Kuantum verimi, sistemin moleküler seviyedeki davranışı hakkında bilgi veren önemli bir parametredir. Kuantum verimi, fotofiziksel olayların gerçekleştiği bir sistem dikkate alınarak hesaplanmaktadır. İncelenecek sistem floresans özelliğe sahip olmalıdır. Eğer sistemin floresans emisyon özelliği varsa, belirlenen kuantum verimi floresans kuantum verimi ( $\phi_f$ ), fosforesans emisyonu özelliği varsa bu durumda ise fosforesans kuantum veriminden ( $\phi_p$ ) bahsetmek gerekir. Buna göre floresans kuantum verimi ( $\phi_f$ ); foto ışımada, yayılan foton sayısının soğurulan foton sayısına oranı şeklinde tanımlanır. Bu ifade aşağıdaki denklemle de gösterilebilir.

$$\phi_f = \text{Salınan foton sayısı} / \text{Absorplanan foton sayısı} \quad 3.2$$

Uyarılma sonucunda kimyasal reaksiyonun gerçekleşmediği, yani saf bir sistem için, floresans özelliği olan bir bileşiğin floresans kuantum verimi ( $\phi_f$ ) çözücü ve ortamın sıcaklığının bir fonksiyonu olarak,  $0 \leq (\phi_f) \leq 1$  aralığında olmak mecburiyetindedir. Ayrıca molekülün yapısının da kuantum verimi üzerinde etkili olduğunu bilmek gerekmektedir.

Saf sistemlerin kuantum verimleri Parker-Rees metoduyla belirlenir. Bu methoda standart bileşik kullanılır. Standart bileşikten kasıt fotofiziksel özelliği iyi belirlenmiş bir floresans bileşik olmasıdır. Bu standart bileşikler, hemen hemen her çözücüde floresans kuantum verimleri ( $\phi_f$ ) aynı değerde olmalı veya  $\phi_f$  değeri her çözücü için doğru olarak belirlenmeli,  $\phi_f$  değeri sıcaklıktan bağımsız olmalı, kuantum verimi belirlenecek bileşik ile yaklaşık aynı dalga boyu aralığında absorpsiyon ve floresans spektrumuna sahip olmalıdır. Uygun referans veya standart bileşikler literatürde verilmiştir (Onganer and Qutevis 1992).



Saf sistemlerin kuantum verimlerinin hesaplanması için uygun olan Parker-Rees denklemi,

$$\Phi_s = \Phi_r \left( \frac{D_s}{D_r} \right) \left( \frac{n_s}{n_r} \right)^2 \left( \frac{1-10^{-OD_r}}{1-10^{-OD_s}} \right) \quad 3.3$$

şeklinde ifade edilir.

Burada,  $\phi_s$  ve  $\phi_r$  sırasıyla, numune ve referansın floresans kuantum verimi;  $D_s$  ve  $D_r$ , sırasıyla numune ve referansın düzeltilmiş floresans spektrumu altındaki alanları;  $n_s$  ve  $n_r$ , sırasıyla numune ve referansın çözücüsünün kırma indisi;  $OD_s$  ve  $OD_r$ , sırasıyla numune ve referansın uyarılma dalga boyunda ölçülen optik yoğunluğudur. Eğer kırma indisinden gelecek katkılar elimine edilmek istenirse referans ve numune aynı çözücü

içerisinde incelenir. Bu durumda  $\left( \frac{n_s}{n_r} \right)^2$  ifadesi 1.0'e eşit olacaktır. Bir başka durum

ise, eğer kuantum verimleri sıcaklığa bağlı olarak belirlenecekse kırma indislerinin sıcaklıkla değişimlerinin bilinmesi gereklidir. Çalışmamızda, kuantum verimleri 3.3 denklemi dikkate alınarak hesaplanmıştır.

### 3.5.3. Floresans ömrünün (fluorescence lifetime) belirlenmesi

Floresans ömrü ( $\tau_f$ ), bir bileşiğin ya da ilgilenilen türün uyarılmış hallerde harcadığı ortalama zaman olarak tanımlanır. Floresans ömrünü direkt olarak tayin etmede kullanılan metotlar olduğu gibi dolaylı olarak da  $\tau_f$  belirlenebilir. Genel olarak floresans ömrü,

$$\tau_f = \frac{1}{\sum_n k_n} \quad 3.4$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada  $k_n$ , n tane deaktivasyon prosesinin hız sabitlerini göstermektedir.

Floresans kuantum verimi ( $\Phi_f$ ) ile floresans ömrü ( $\tau_f$ ) arasındaki ilişki;

$$\tau_f = \frac{\Phi_f}{k_r} \quad 3.5$$

Denklemleri ile ifade edilir. Burada  $k_r$  radyasyonlu elektronik geçişin hız sabitidir. Bu eşitlikten faydalanarak ( $\tau_f$ ) hesaplanabilir. Bir diğer yöntem ise ortalama frekans fonksiyonu ile  $\tau_f$ 'nin belirlenmesidir (Strickler-Berg denklemi).

$$\tau_f = \frac{\Phi_f}{k_r} = 2,88 \times 10^{-9} n^2 \langle \nu_f^{-3} \rangle_{\text{ort}}^{-1} (g_l/g_u) \int \epsilon_\nu d\nu \quad 3.6$$

şeklinde ifade edilmektedir. Buradaki,  $\epsilon_\nu$  absorpsiyonun maksimum olduğu frekanstaki molar absorpsiyon katsayısı;  $g_l$  ve  $g_u$  temel ve uyarılmış elektronik enerji seviyelerinin dejenerasyon sayısıdır.  $\langle \nu_f^{-3} \rangle_{\text{ort}}$  ise, ortalama frekans fonksiyonu olup,

$$\langle \nu_f^{-3} \rangle_{\text{ort}} = \frac{\int \nu^{-3} I(\nu) d\nu}{\int I(\nu) d\nu} \quad 3.7$$

ifadesine eşittir. Burada  $I(\nu)$  floresans şiddetini frekansın bir fonksiyonu olarak belirtilmektedir. Bu metoda göre absorpsiyon spektrumu ile floresans spektrumlarının bant aralığındaki bütün değerler integrallerde kullanılarak ilgili bileşiğin floresans ömrü ( $\tau_f$ ) hesaplanabilir.

Bu metotların yanında direkt ölçümlerle, bileşiklerin  $\tau_f$  değerleri belirlenebilir. Bu metotlardan bazıları faz modülasyon tekniği (Phase-Modulation), foton sayma (photon counting), Pulse ve Boxcar metodudur.

Bizim çalışmalarımızda floresans ömrünü belirlemek için direkt yöntem olan pulse metodu kullanılmıştır. Bu metotta, zamanın bir fonksiyonu olarak emisyon durulması belirlenir, buna göre yapılan fit çalışmasından floresans ömrü hesaplanır.

Emisyon, yani floresans şiddetinde ( $I(t)$ ) gözlenen durulma aşağıdaki denklemde tanımlanmaktadır.

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad 3.8$$

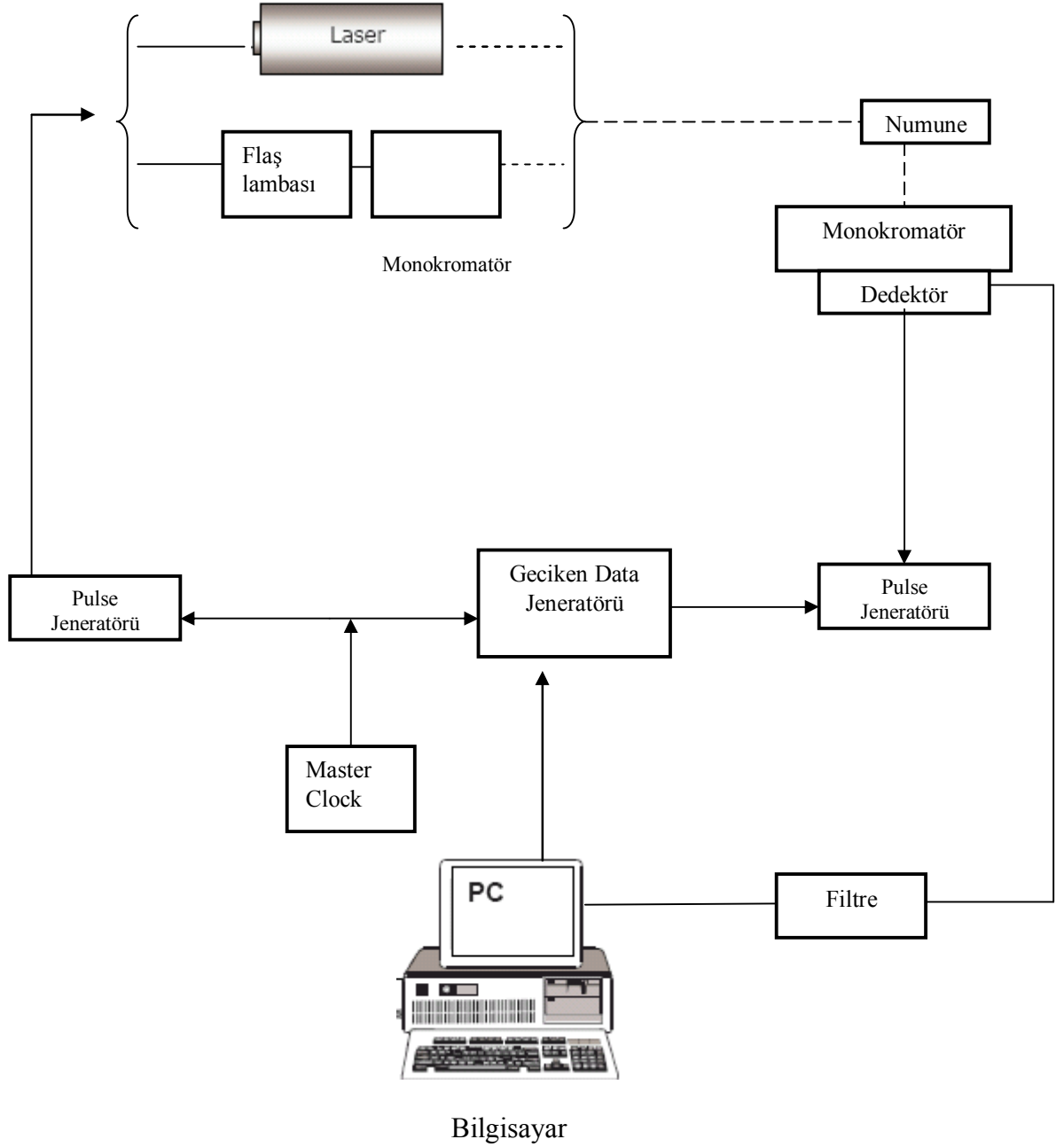
Buradaki  $\tau$  floresans ömrünü gösterir. Bu denkleme göre teorik olarak oluşturulan fit hesaplamalarında en küçük kareler metodu kullanılmıştır. Bu metodun temel prensibi; fit edilen fonksiyon ile veri arasındaki uyumu açıklamak için  $\chi^2$  niceliğinin minimize edilmesini içermektedir. Bu nicelik hesaplanan  $R_c(t_i)$  değeri ile deneysel  $R(t_i)$ 'in standart sapmasının karelerinin toplamı olarak tanımlanır.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left[ \frac{R(t_i) - R_c(t_i)}{\sigma(i)} \right]^2 \quad 3.9$$

Burada N toplam veri,  $\sigma$  verinin standart sapmasını (statik gürültü hariç) ifade eder. Düşük  $\chi^2$  değeri iyi bir fit olduğunun göstergesidir.  $\chi^2$  değeri 1,2'den düşük olmalıdır (O'Connor *et al.* 1979).

Çalışmalarımızda belirlediğimiz  $\tau_f$  ve  $\chi^2$  değerleri, yukarıda bahsedilen ifadeleri içeren ve stroboskopik dedektör içeren Time Master Laser sistemiyle ölçülmüştür.

Time Master Laser sisteminin çalışma prensibinin şematik olarak gösterimi Şekil 3.3’ de verilmiştir.

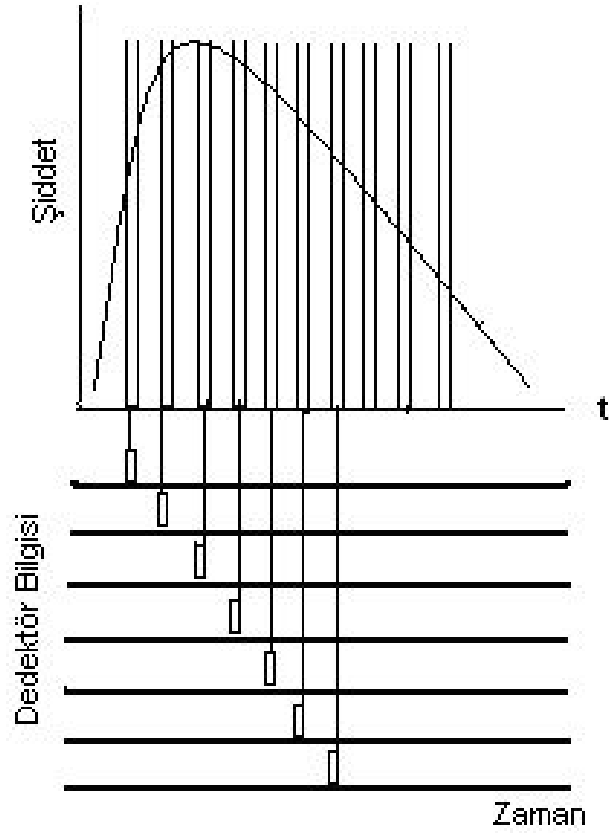


Şekil 3.3. Puls tekniğiyle çalışan Time Master Laser sisteminin şematik gösterimi

Bu teknikte ilk önce numune flaş lambası ya da laserden gelen pulse ile uyarılır. Bu sistemde bilgisayar kontrollü dedektörler, pulsun numune ile etkileşmesinden sonra geçen süreyi ölçerler. Flaş ya da laserin eşzamanlılığı çok önemlidir ve bu işlem master saat veya zamanlayıcı vasıtasıyla yapılmaktadır. Dedektörlerin verileri kaydetmesine hareketli pencereler yardım eder.

Bu teknikte yüksek şiddetli ışık kaynağına gerek yoktur. Sinyalin şiddeti direkt puls şiddetiyle orantılıdır.

Veriler zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Şekil 3.4'de dedektörlerin veri kaydetme işlemi temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.4 Dedektörün veri kaydetmesinin şematik gösterimi

## 4.ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

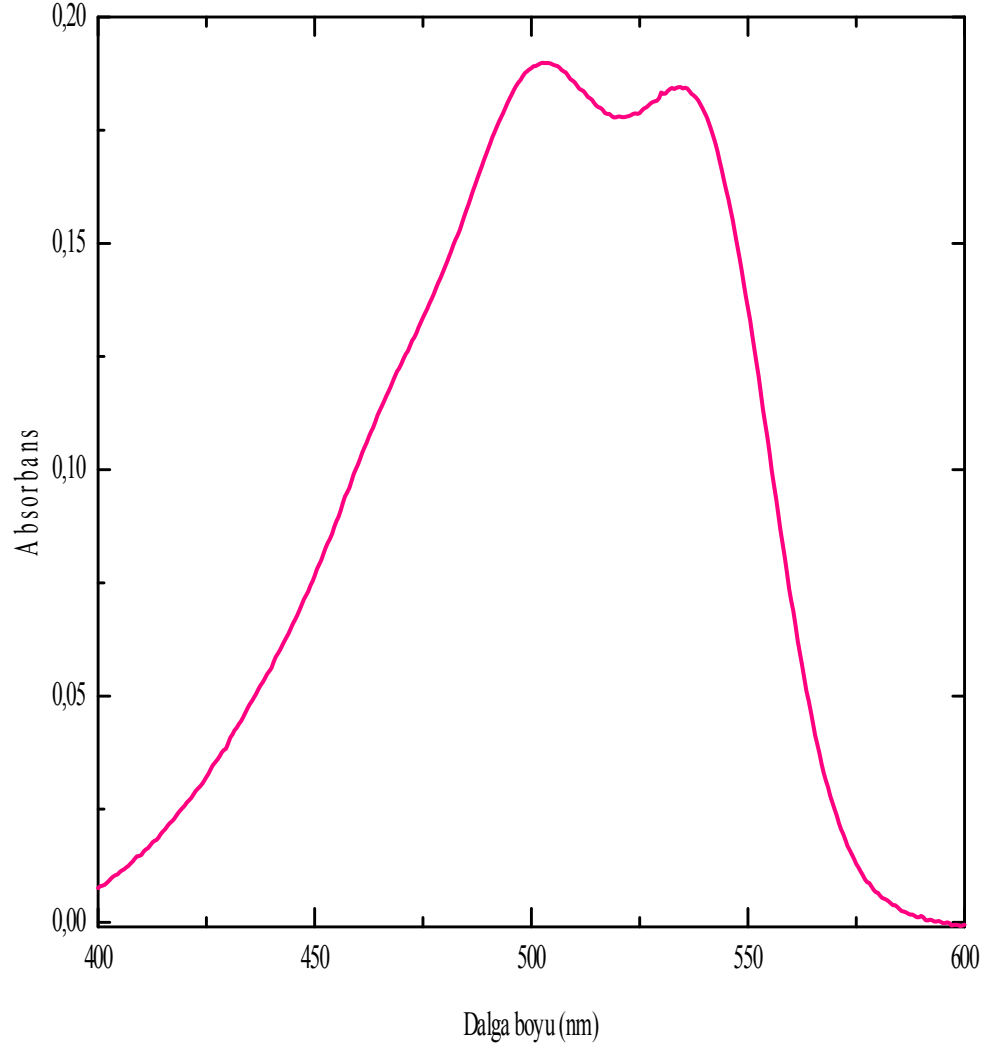
Deneysel sonuçlar, Merosiyanin 540 (MC540)'ın oda sıcaklığında farklı misel sistemleri içerisindeki davranışlarının absorpsiyon ve floresans spektroskopik tekniklerine göre incelenmesini içermektedir. Bu misel sistemler anyonik sodyum dodesil sülfat (SDS), katyonik hegzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve nötral tritonX-100 (TX-100)'dür.

### 4.1.MC540'ın su ile etkileşimi

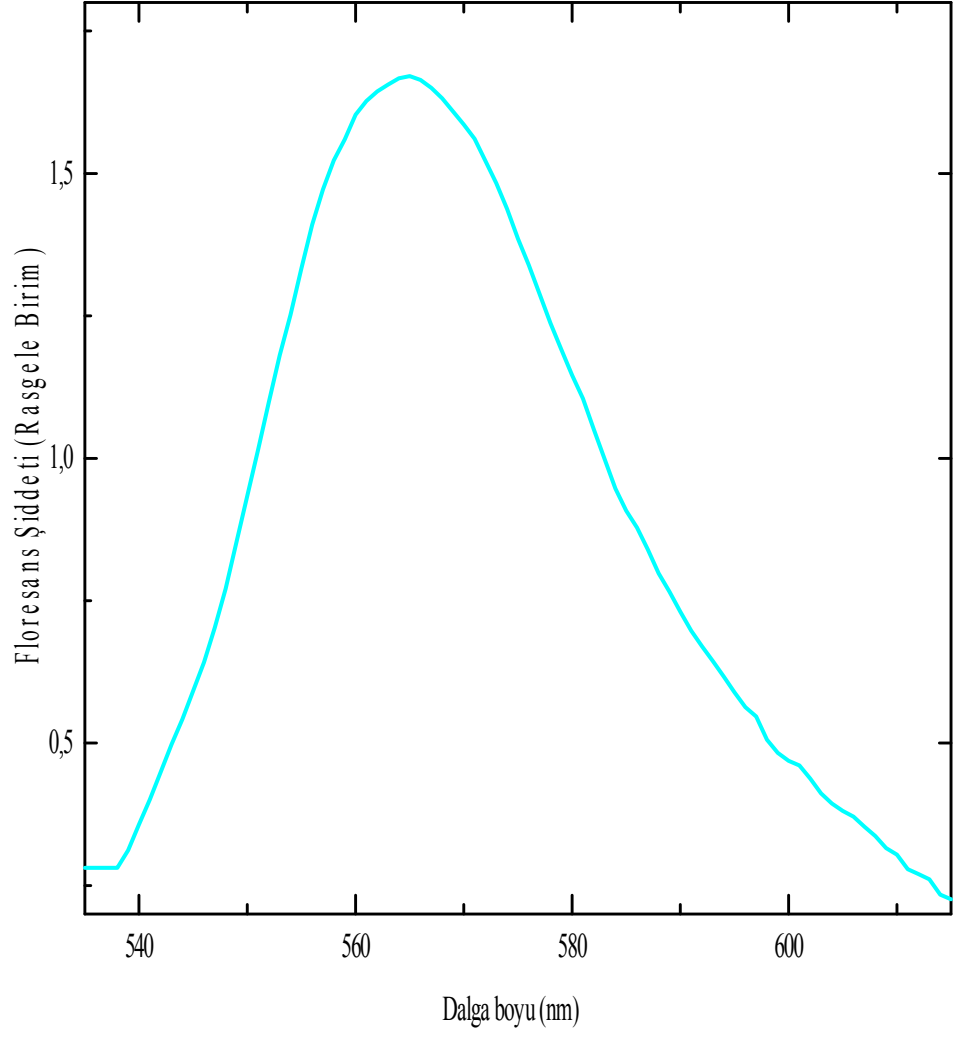
Çalışmalarımızda öncelikle MC540'ın su içerisindeki davranışları incelendi. Bu amaçla su içerisinde,  $1 \times 10^{-6}$  M MC540 konsantrasyonunda alınan absorpsiyon spektrumunda maksimumları 500 nm ve 535 nm'de olmak üzere iki bant gözlenmiştir (Şekil 4.1.). Alınan emisyon spektrumunda ise 565nm'de maksimuma sahip bir bant gözlenmiştir Şekil 4.2. Bu bandın monomer türlerin emisyon bandı olduğu bilinmektedir (Onganer 1993). Bu nedenle bu bant, absorpsiyon spektrumunda 535 nm'ye karşılık gelen monomerlerin emisyon spektrumunu temsil etmektedir.

Bazı çalışmalarda, özel durumlarda H agregatın floresans özelliğe sahip olduğu ifade edilmişse de (Line *et al.* 1992, Taguchi *et al.* 1994, Spano 2000); genel olarak H agregatların floresans özelliğe sahip olmadıkları bilinmektedir (Chibisov *et al.* 1999).

H agregat, singlet temel haliyle yüksek enerjili uyarılmış hali arasındaki enerji farkının monomerin singlet temel hal ile singlet uyarılmış hali arasındaki enerji farkından daha büyük olduğundan H agregatın absorpsiyon maksimumunun monomere göre daha kısa dalga boylu bölgeye kayar. MC540 bileşiminde de H agregatın, monomere göre daha kısa dalga boylu bölgede gözlenmiştir.



**Şekil 4.1.**  $1 \times 10^{-6}$  M MC540'nin su içerisindeki absorpsiyon spektrumu



**Şekil 4.2.**  $1 \times 10^{-6}$  M MC540'ın su içerisindeki floresans spektrumu



## **4.2. Merosiyanin 540'ın misel sistemlerle etkileşimi**

### **4.2.a. Merosiyanin 540'ın sodyum dodesil sülfat (SDS) ile etkileşimi**

Anodik siyan dye bileşiği olan MC540, negatif yüklü sodyum dodesil sülfat (SDS) ile etkileşimi konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan MC540 konsantrasyonu deneysel çalışmalarda ve literatürde verilen değerler dikkate alınarak  $1 \times 10^{-6}$  M olarak belirlenmiş ve kullanıldığı tüm ölçümlerde sabit tutulmuştur. SDS konsantrasyonları ise literatürlerde belirtilen kritik misel konsantrasyonunun (8,1mM) altındaki ve üstündeki konsantrasyon değerleri seçilmiştir (Sabate and Estelrich 2003). Buna göre farklı SDS konsantrasyonlarında alınan MC540'ın absorpsiyon spektrumları Şekil 4.3'de verilmiştir. SDS içerisinde alınan MC540'ın absorpsiyon spektrumunda, absorpsiyon maksimumu 556 nm'de olan bandın yanı sıra (monomer), 500 nm'de H agregat olarak bilinen bir bant gözlenmiştir. SDS içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu, su içerisinde alınan absorpsiyon spektrumuna göre daha uzun dalga boylu bölgeye kaydığı, dimer ve monomer bantlarının şiddetlerinin, SDS konsantrasyonları ile değiştiği gözlenmektedir. Bu değişim, CMC'ye yaklaştıkça dimer bandının absorpsiyon şiddetinde azalma, monomer bandının şiddetinde artma şeklinde olmaktadır. Daha önce belirtildiği gibi H agregattaki artış floresans şiddetinde azalmaya ve mevcut türün kuantum veriminde de azalmaya neden olmaktadır. Farklı SDS konsantrasyonlarında alınan MC540'ın emisyon spektrumları Şekil 4.4'de ve Parker-Rees metoduna göre hesaplanan kuantum verimleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.

### **4.2.b. Merosiyanin 540'ın Triton X-100 (TX-100) ile etkileşimi**

MC540, yüksüz Triton X-100 (TX-100) ile etkileşimi de konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Burada da daha önceki misel sistemde olduğu gibi MC540 konsantrasyonu  $1 \times 10^{-6}$  M alınmıştır. Farklı TX-100 konsantrasyonlarında alınan MC540'ın absorpsiyon spektrumları Şekil 4.5'de verilmiştir. TX-100 içerisinde

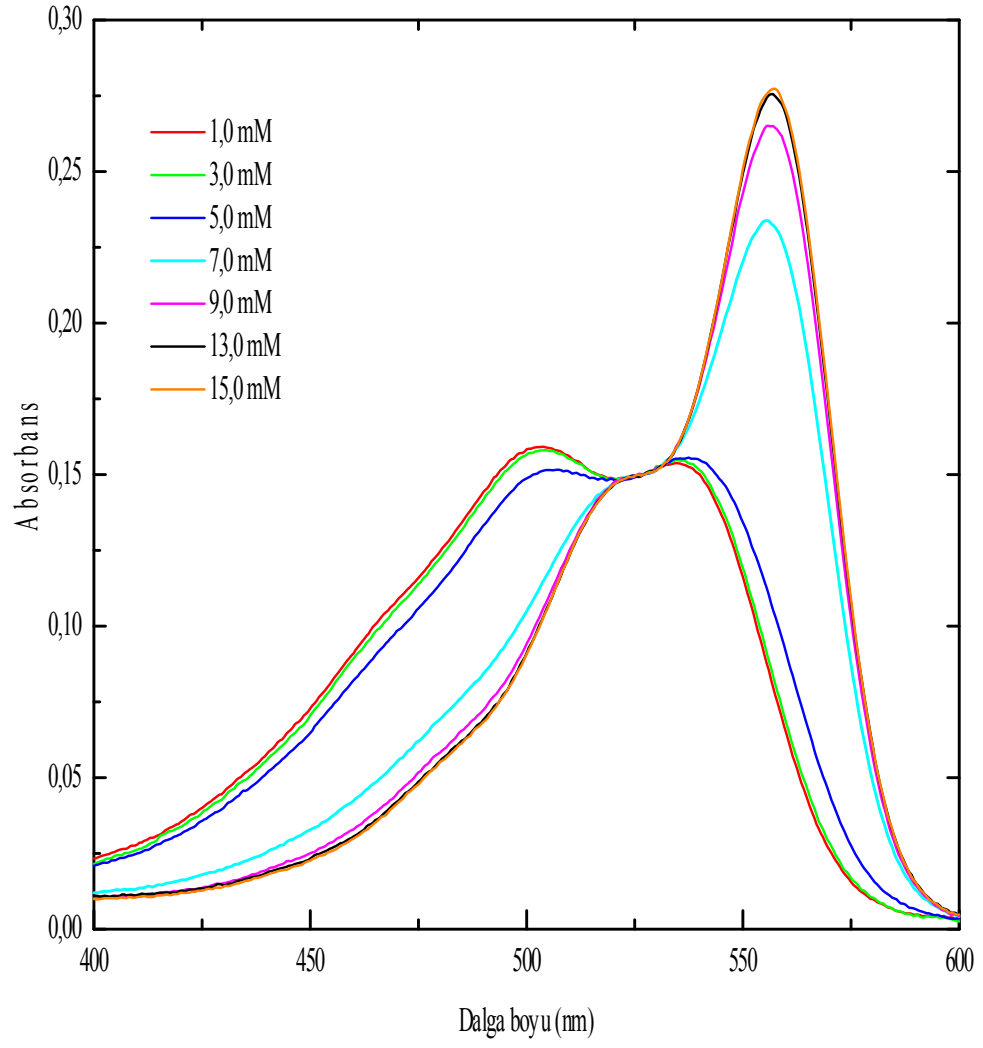
alınan MC540'ın absorpsiyon spektrumlarında maksimumları 501 ve 565 nm'de olmak üzere iki bant belirlenmiştir. TX-100'ün kritik misel konsantrasyonu olan 0,3 mM'ın (Sabate and Estelrich 2003) altındaki ve üstündeki değerlerde alınan absorpsiyon spektrumlarında CMC altındaki değerlerde H agregat oluşumu gözlenmiştir. CMC üstündeki değerlerde H agregat formundaki moleküllerin sayısı azaldıkça dimer bandı kaybolup, monomer bandın şiddeti artmaktadır. Farklı TX-100 konsantrasyonlarında alınan MC540'ın emisyon spektrumları Şekil 4.6'da ve hesaplanan kuantum verimleri Çizelge 4.2'de verilmiştir.

Ayrıca SDS ve TX-100 misel sistemlerde absorpsiyon spektrumlarında; SDS için 525 nm, TX-100 için 522 nm de olmak üzere tek isosbestik noktanın gözlenmesi belirtilen şartlar altında monomer ve dimer olmak üzere iki farklı yapının var olduğunu göstermektedir (Arık and Onganer 2003).

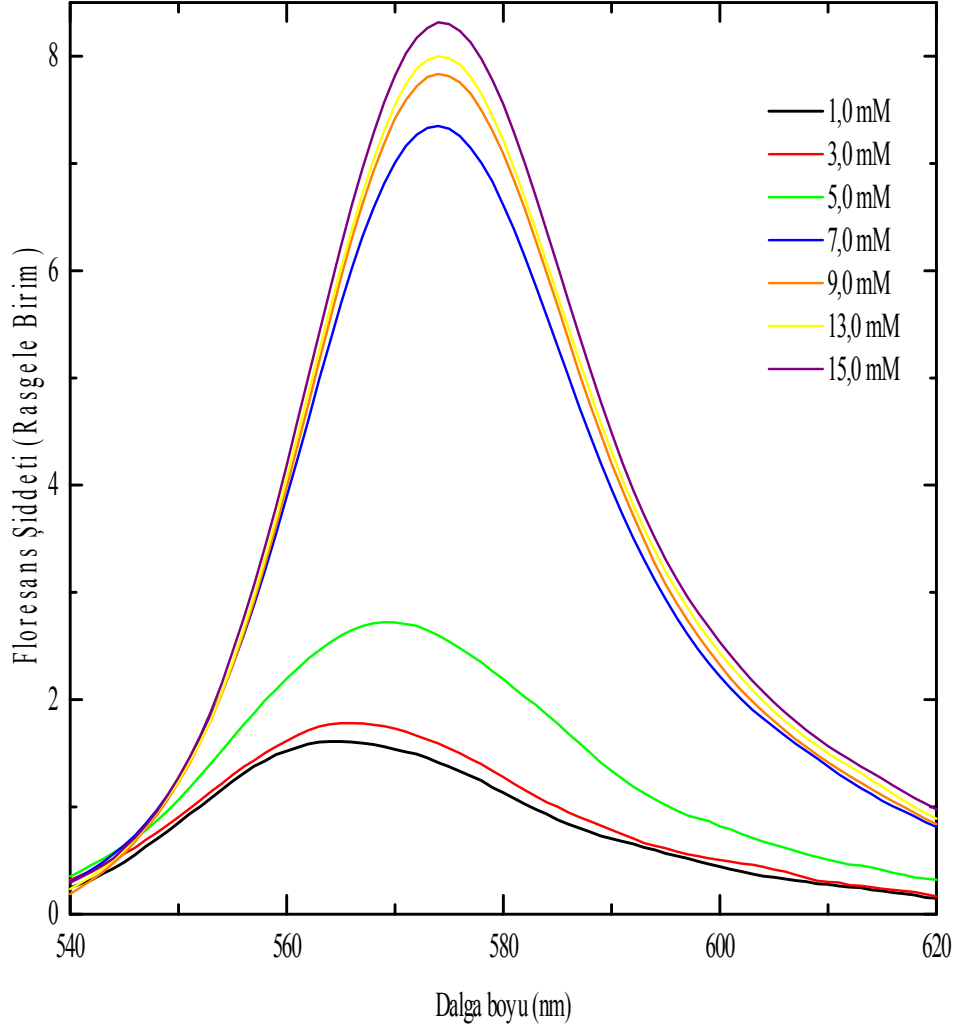
#### **4.2.c. Merosiyanın 540'ın hekzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile etkileşimi**

MC540'ın, katyonik yüklü hekzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile etkileşimi konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Daha önce  $1 \times 10^{-6}$  M olarak belirlenen MC540 konsantrasyonu tüm ölçümlerde sabit tutulmuştur. CTAB konsantrasyonları ise, literatürlerde belirtilen kritik misel konsantrasyonu olan 0,92 mM'ın altındaki ve üstündeki konsantrasyon değerleri seçilmiştir (Sabate and Estelrich 2003). Farklı CTAB konsantrasyonlarında alınan MC540'ın absorpsiyon spektrumları Şekil 4.7'de verilmiştir. CTAB içerisinde alınan MC540'ın absorpsiyon spektrumunda absorpsiyon maksimumu 460 nm, 525 nm ve 565 nm'de üç bant gözlenmiştir. Absorpsiyon spektrumunda, kritik misel konsantrasyonun altındaki değerlerde agregat oluşumu gözlenirken, kritik misel konsantrasyonun üzerine çıkıldıkça agregat bantlarının şiddeti azaldığı, monomer bandının şiddetinin arttığı gözlenmiştir. CTAB içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu, SDS'de olduğu gibi, su içerisinde alınan absorpsiyon spektruma göre daha uzun dalga boylu bölgeye kaydığı belirlenmiştir. Değişen CTAB konsantrasyonlarına karşılık sabit MC540 konsantrasyonlarıyla alınan

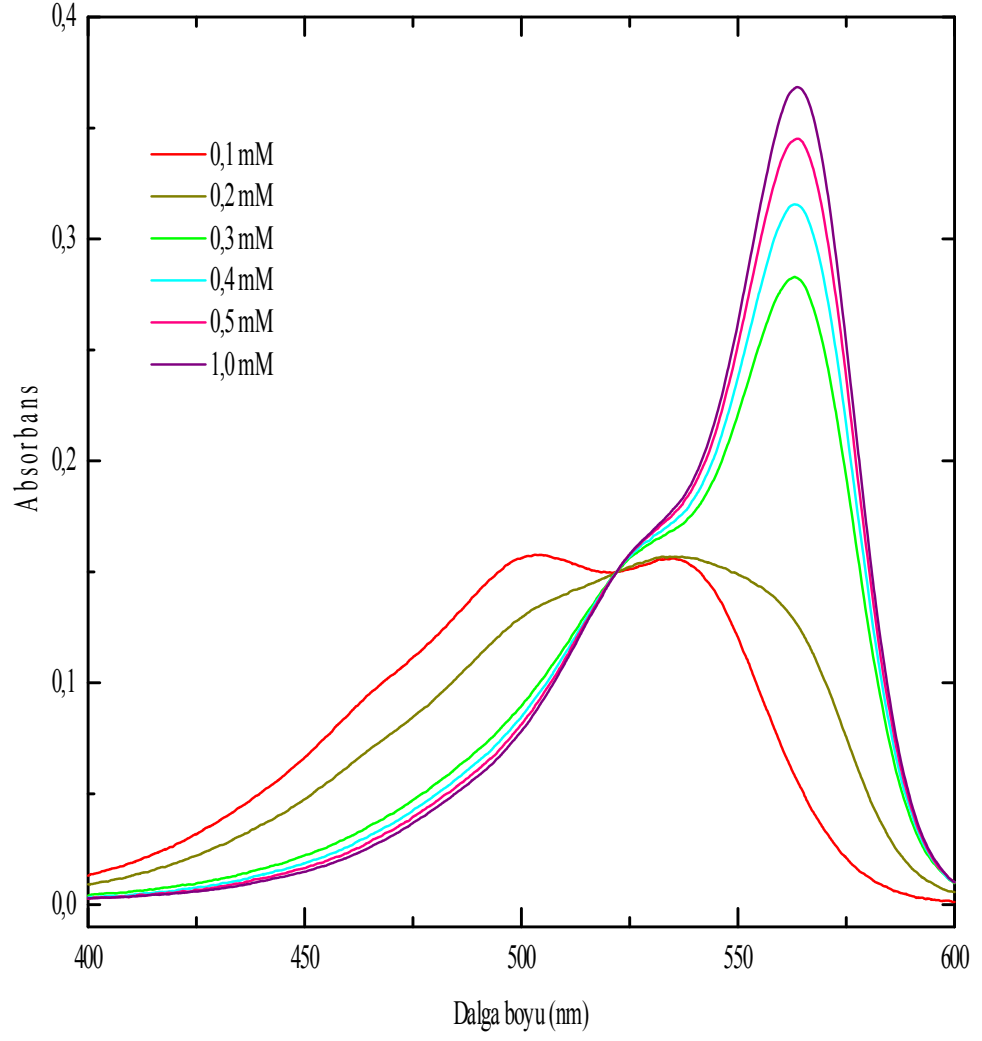
emiyon spektrumları Şekil 4.8'de verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi spektrumların emiyon maksimumu 569 nm'de olup, artan CTAB konsantrasyonlarıyla emiyon Şiddeti de artmaktadır. Bu durum misel oluşumunun MC540 tarafından gerçekleştirilen agregat oluşumunu negatif yönde etkileyerek monomerleşmenin daha etkin olmasını sağlamaktadır. Çizelge 4.3'de verilen kuantum verimleri değerleri de bu davranışı doğrulamaktadır. Bir başka ifadeyle artan CTAB konsantrasyonu monomer  $\rightleftharpoons$  H-agregat Şeklindeki dengenin monomer lehine yönlenmesini sağlamaktadır.



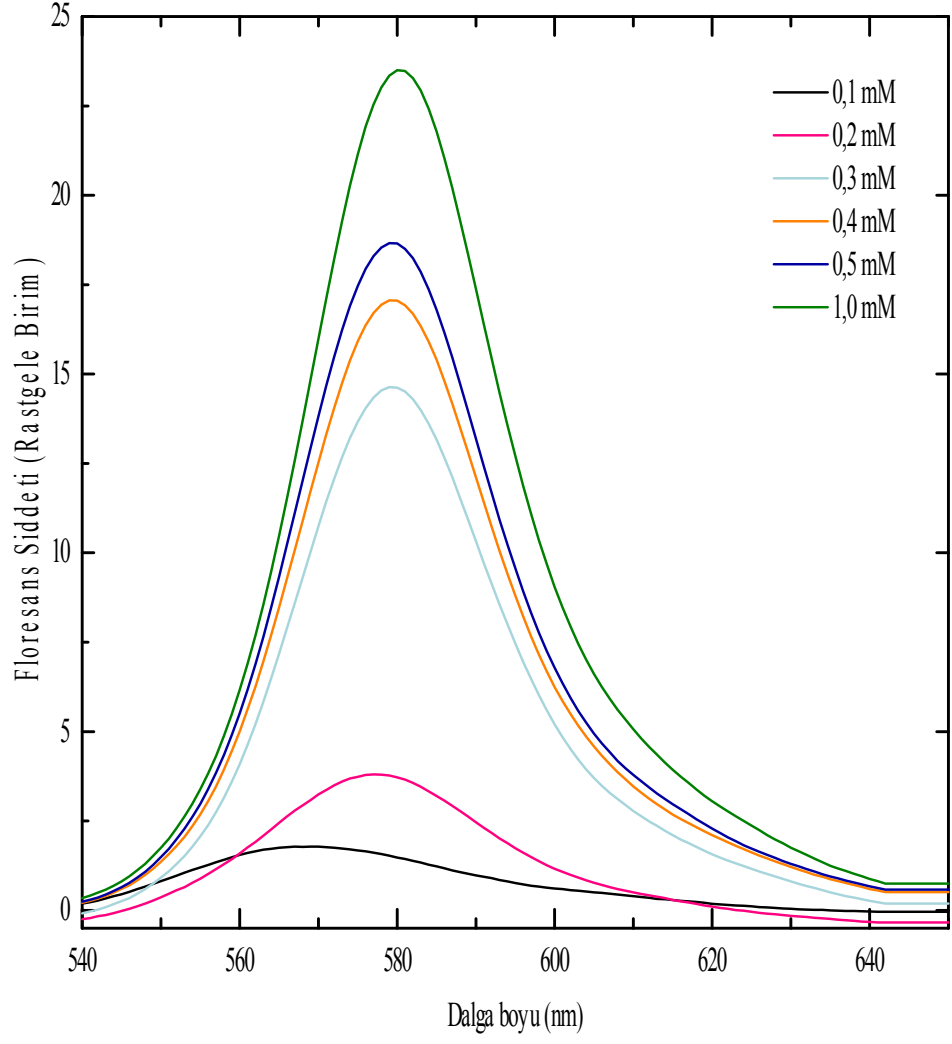
**Şekil 4.3.**  $1 \times 10^{-6}$  M MC540'ın farklı SDS konsantrasyonlarında alınan absorpsiyon spektrumları



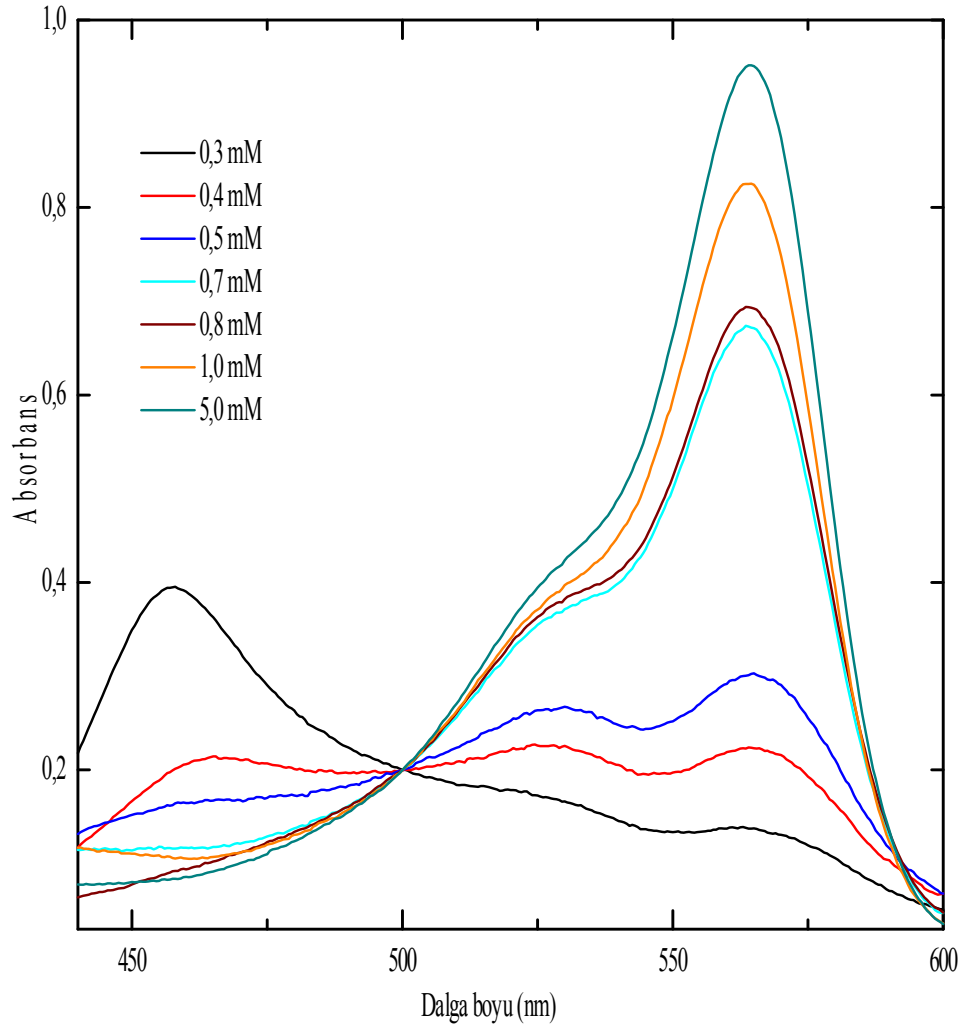
**Şekil 4.4.**  $1 \times 10^{-6}$  M MC540'ın farklı SDS konsantrasyonlarında alınan floresans spektrumları



**Şekil 4.5.**  $1 \times 10^{-6}$  M MC540'ın farklı TX-100 konsantrasyonlarında alınan absorpsiyon spektrumları

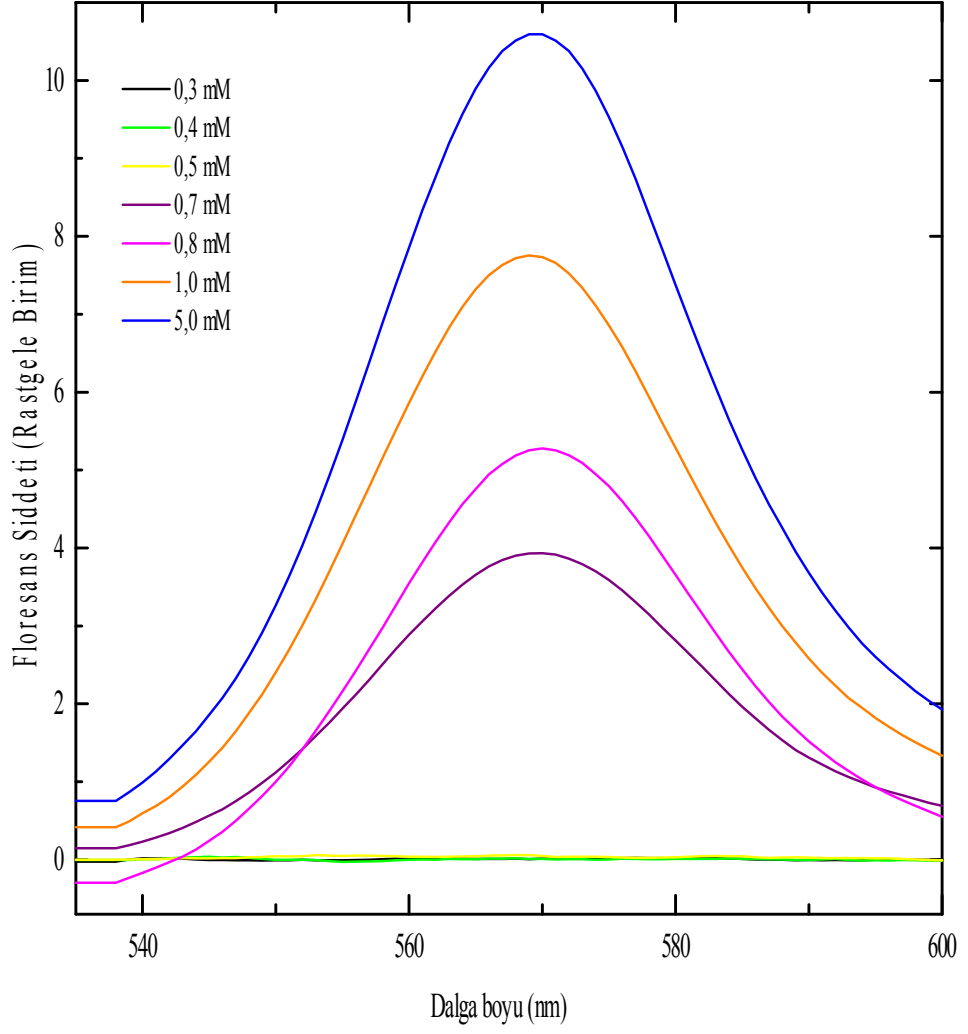


**Şekil 4.6.**  $1 \times 10^{-6}$  M MC540'nin farklı TX-100 konsantrasyonlarında alınan floresans spektrumları



**Şekil 4.7.**  $1 \times 10^{-6}$  M MC540'ın farklı CTAB konsantrasyonlarında alınan absorpsiyon spektrumları





**Şekil 4.8.**  $1 \times 10^{-6}$  M MC540'nin farklı CTAB konsantrasyonlarında alınan floresans spektrumları

**Çizelge 4.1.** MC540'ın farklı SDS konsantrasyonlarında hesaplanan floresans kuantum verimleri

Konsantrasyon (mM)	<i>Kuantum Verimi (<math>\Phi_f</math>)</i>
1,0	0,018±0,004
3,0	0,020±0,002
5,0	0,030±0,006
7,0	0,071±0,003
9,0	0,075±0,004
10,0	0,067±0,005
13,0	0,076±0,004
15,0	0,079±0,005
20,0	0,078±0,001

**Çizelge 4.2.** MC540'ın farklı TX-100 konsantrasyonlarında hesaplanan floresans kuantum verimleri

Konsantrasyon (mM)	<i>Kuantum Verimi (<math>\Phi_f</math>)</i>
0,1	0,028±0,003
0,2	0,042±0,004
0,3	0,166±0,013
0,4	0,197±0,018
0,5	0,212±0,015
1,0	0,262±0,014

**Çizelge 4.3.** MC540'ın farklı CTAB konsantrasyonlarında hesaplanan floresans kuantum verimleri

Konsantrasyon (mM)	<i>Kuantum Verimi (<math>\Phi_f</math>)</i>
0,1	0,001<
0,2	0,001<
0,3	0,001<
0,4	0,001<
0,5	0,001<
0,7	0,063±0,002
0,8	0,066±0,004
1,0	0,110±0,005
5,0	0,150±0,006

Sonuç olarak; Merosiyanin 540 oda sıcaklığında farklı konsantrasyonlardaki, Sodyum dodesil sulfat (SDS), Hekzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB), Triton X-100 (TX-100) misel sistemlerde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumları, her üç misel sistemde de kritik misel konsantrasyonunun altındaki değerlerde H agregat (dimer) varlığı söz konusu iken, kritik misel konsantrasyonun (CMC) üzerindeki konsantrasyonlara çıkıldıkça dimer bandının şiddetinin azaldığı monomer bandının şiddetinin ise arttığı gözlenmiştir.

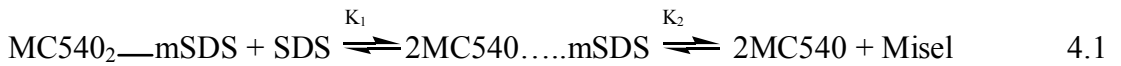
### 4.3. Merosiyanin 540'ın CMC altındaki konsantrasyonlarda surfaktant sistemlerle etkileşimi ve monomer-dimer, monomer-trimer dengesi

Bu çalışmada, MC540'ın farklı surfaktant içeren çözeltileri, CMC altındaki surfaktant konsantrasyonları dikkate alınarak sabit konsantrasyonda MC540 içeren sulu çözeltileri hazırlandı ve farklı sıcaklıklarda bu çözeltilerin absorpsiyon spektrumları alındı. Bu şartlarda misel oluşumunun olmadığı, bu nedenle misel-dye etkileşimi yerine surfaktant-dye etkileşiminin olduğu bilinmektedir. Belirtilen şartlarda MC540'ın bu surfaktantlarla bir agregasyon dengesi oluşturduğu gözlemlendi. Elde edilen sonuçlar agregatın bozunması açısından incelendi ve termodinamik fonksiyonlar hesaplandı.

#### 4.3.a. Merosiyanin 540'ın sodyum dodesil sülfat (SDS) ile etkileşimi ve monomer-dimer dengesi

MC540'ın farklı SDS konsantrasyonlarında hazırlanan MC540 ( $1 \times 10^{-6}$  M) çözeltileri  $10^{\circ}\text{C}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $30^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$  sıcaklıklarında absorpsiyon spektrumları alınarak monomer-dimer dengesi incelendi.

Absorpsiyon spektrumlarından anlaşıldığı gibi MC540'ın CMC altındaki konsantrasyonlarda SDS içeren çözeltileri için ortamda gözlenen H agregat yapının, ortama surfaktant ilave edildiğinde, misel oluşumuyla MC540'ın oluşturduğu agregat yapının bozunarak, monomerik yapıya dönüştüğü görülmektedir. Buna göre prob-surfaktant etkileşiminin



şeklindeki reaksiyon basamakları üzerinden gerçekleştiği belirlenmiştir. Bu iki basamaklı denge reaksiyonlarından faydalanılarak;

$$K_{dis} = K_1 \times K_2 = \frac{[MC540]^2 [Misel]}{[MC540_2 - mSDS][SDS]} = \frac{2X^2 [MC540]_0 [Misel]}{1-X [SDS]} \quad 4.2$$

Denklemden  $K_{dis}$ , dimerin veya agregatın bozunma denge sabiti; X, herhangi bir C konsantrasyonundaki monomerin mol kesri;  $[MC540]_0$ , MC540'ın başlangıç konsantrasyonu;  $[SDS]$ , SDS konsantrasyonu ve  $[Misel]$ , misel konsantrasyonunu temsil etmektedir. MC540 içeren SDS'li ortamda kritik misel konsantrasyonu 8,1mM dır (Sabate and Estelrich 2003; Quitevis *et al.* 1993). Çalıştığımız surfaktant konsantrasyonları kritik misel konsantrasyonunun altındaki değerler olduğundan 4.2. denklemden  $[Misel]$  ifadesi ihmal edilebilir. Bu duruma göre denklem yeniden yazılırsa

$$\frac{X^2}{1-X} = \frac{K_{dis} [SDS]}{2[MC540]_0} \quad 4.3$$

olacaktır. Buna göre  $X^2/1-X$ 'e karşılık  $[SDS]$  grafiği lineer olmalıdır. Bu grafiğin eğimi de

$$Eğim = \frac{K_{dis}}{2[MC540]_0} \quad 4.4$$

ifadesine eşit olup, eğimden  $K_{dis}$  değerleri hesaplanabilir.

Monomerin mol kesri, monomere göre normalize edilmiş absorpsiyon spektrumundan belirlenirken aşağıdaki denklem kullanılır.

$$X = \frac{D_0}{D} \quad 4.5$$

Bu eşitlikte  $D_0$ , dimerin gözleendiği dalga boyundaki monomerin absorbans değerini temsil ederken,  $D$  ise oluşan dimerin absorbans değerinin monomerin absorbans değerine oranını belirtir (Rohatgi and Singhal 1965).

Buna göre MC540'ın SDS içeren çözeltileri için belirlenen absorpsiyon spektrumları Şekil 4.9'de ve  $X^2/1-X$ 'in  $[SDS]$  karşılık çizilen grafiği ise Şekil 4.10'de verilmiştir. Şekil 4.9 monomer yapıya göre normalize edilmiş absorpsiyon spektrumları olup, SDS konsantrasyonu arttıkça H-agregatın (dimerin) absorbansının azaldığı ve dengenin monomere doğru kaydığı görülmektedir.

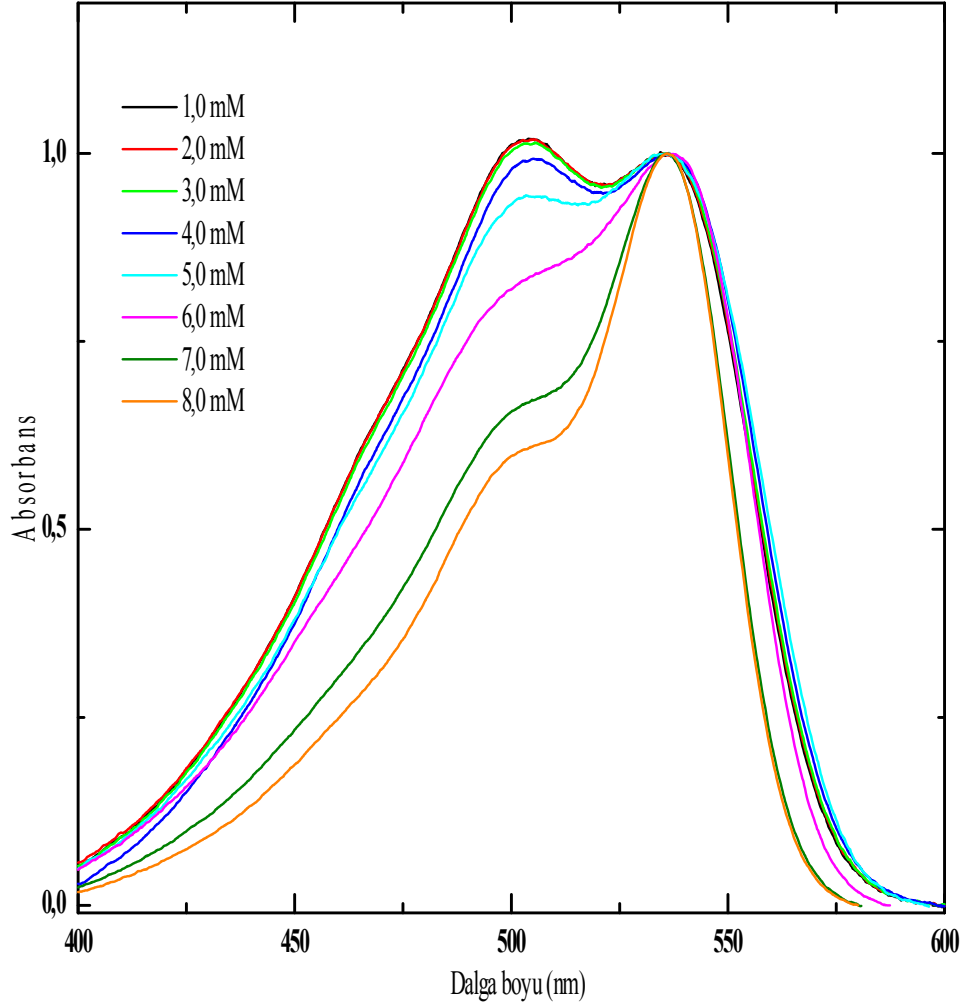
Şekil 4.10'dan faydalanarak her bir sıcaklık için  $K_{dis}$  değerleri grafik eğimlerinden hesaplanmış ve değerler Çizelge 4.4'de verilmiştir.

#### **4.3.b. Merosiyanin 540'ın TritonX-100 (TX100) ile etkileşimi ve monomer-dimer dengesi**

TX-100 içeren çözeltideki MC540'ın normalize edilmiş absorpsiyon spektrumları Şekil 4.11'de verilmiştir. TX-100 içerisinde alınan MC540'ın absorpsiyon spektrumlarında da surfaktant konsantrasyonu arttıkça agregasyon dengesinin monomere doğru yönlendiği görülmektedir.

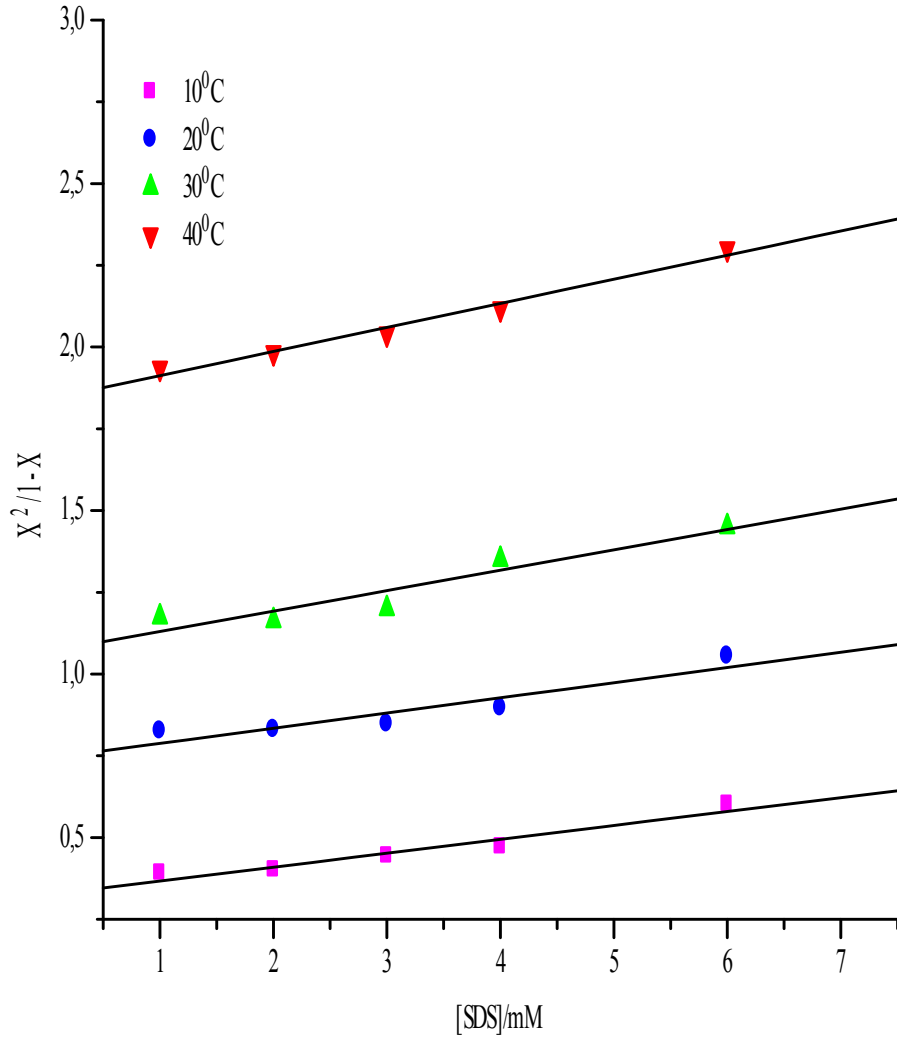
$K_{dis}$  değerlerinin hesaplanmasında daha önce belirtildiği farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumlarından faydalanılarak belirlenen  $X^2/1-X$ 'e karşı  $[TX-100]$  grafiği çizilmiş ve grafiğin eğiminden hesaplanmıştır (Şekil 4.12.) Bu grafikten belirlenen eğimlerden hesaplanan  $K_{dis}$  (agregatın bozunma sabiti) Çizelge 4.5'de verilmiştir. Elde edilen  $K_{dis}$  değerleri sıcaklık ile arttığı tespit edilmiştir. Bu da spektrumlarda görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça agregasyonun bozulduğunu ve dengenin monomere kaydığını göstermektedir. Bu agregat yapının bozulması,  $K_{dis}$  değerleri dikkate alındığında TX-100 içeren ortamda SDS içeren ortama göre daha fazla monomer lehine olduğu

anlaşılmaktadır. Bu da SDS'li ortamda elektrostatik etkileşimlerin daha kuvvetli olduğunu göstermektedir.

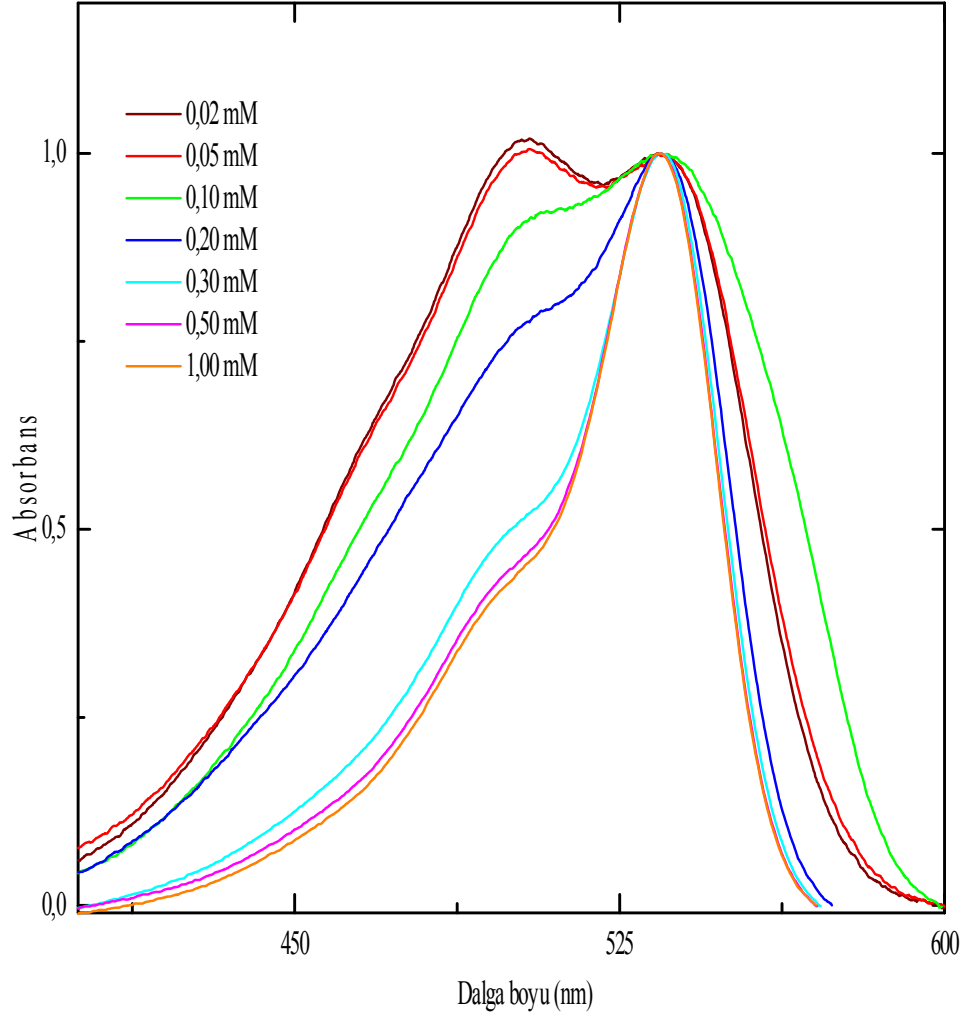


**Şekil 4.9.** Farklı SDS konsantrasyonlarındaki MC540'nin ( $1 \times 10^{-6}$  M) normalize absorpsiyon spektrumları (20 °C)

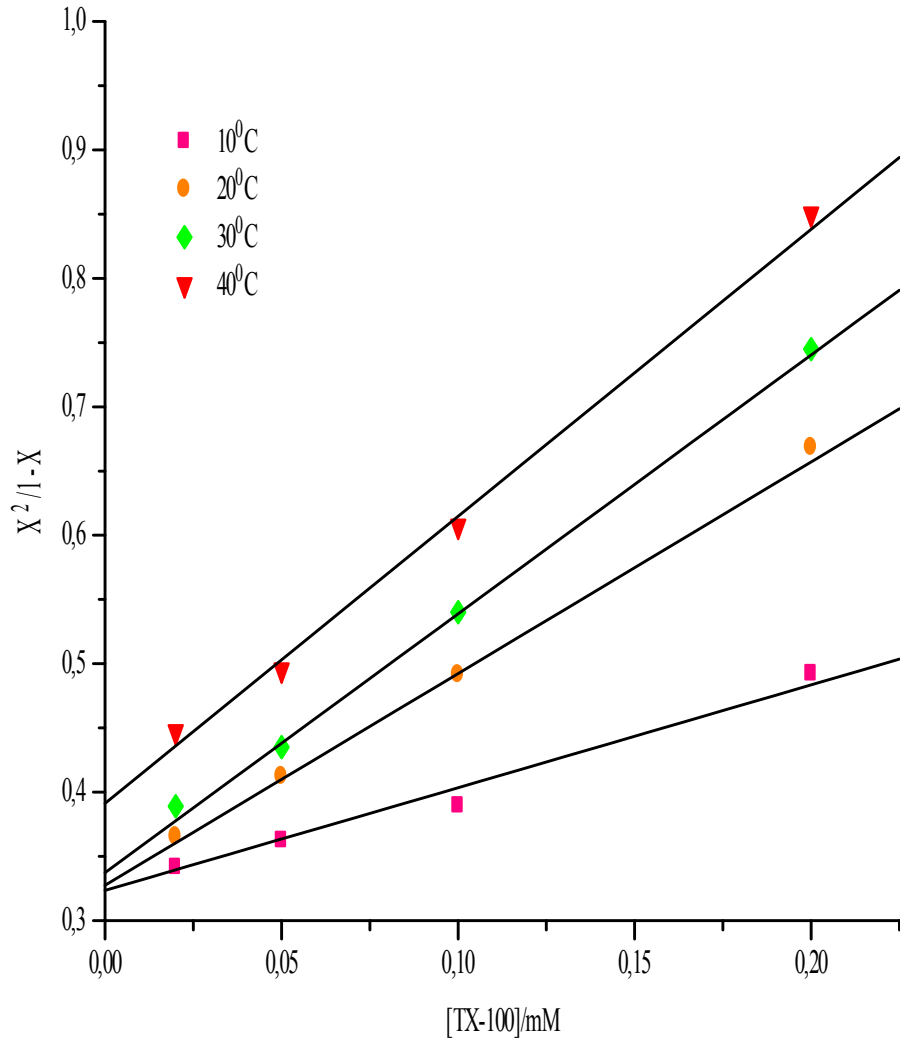




Şekil 4.10.  $X^2/1-X$  değerlerinin [SDS]/mM karşı grafiği



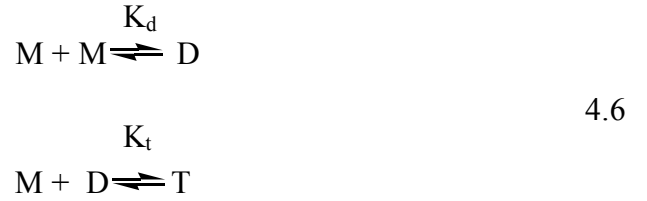
**Şekil 4.11.** Farklı TX-100 konsantrasyonlarındaki MC540'nin ( $1 \times 10^{-6}$  M) normalize absorpsiyon spektrumları ( $20^{\circ}\text{C}$ )



**Şekil 4.12.**  $X^2/1-X$  değerlerinin  $[TX-100]/mM$  karşı grafiği

### 4.3.c. MC540'ın hekzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile etkileşimi ve monomer-dimer dengesi

Farklı CTAB konsantrasyonlarında alınan MC540'ın normalize absorpsiyon spektrumları Şekil 4.13'de verilmiştir. CTAB içerisinde alınan MC540'ın absorpsiyon spektrumunda SDS ve TX-100 surfaktant sistemlerinde gözlenmeyen yaklaşık 460 nm'de üçüncü bir pik gözlenmiştir. Bu pikin 0,2 ile 0,4 mM konsantrasyon aralığında ve 10, 20 ve 30°C sıcaklıklarında mevcut iken sıcaklık 40°C olduğunda hemen hemen kaybolduğu görülmektedir (Şekil 4.14). 460 nm'de görülen pikin trimer bandı olduğu tahmin edilmektedir (Arbeloa 1981). SDS ve TX-100 surfaktant sistemlerinde monomer-dimer dengesini tartışırken önerdiğimiz yöntem bu sistemde yetersiz kalmıştır. Bu sistemin  $K_{dis}$  değerlerinin hesaplanmasında farklı yöntemler denenmiştir. Yöntemlerden ilki MC540 bileşiğinin surfaktant ortamında oluşturduğu agregat yapı,



denge reaksiyonuna göre gerçekleşmektedir (Arbeloa 1981). Burada M, monomer yapıyı, D, statik dimer yapıyı ve T ise statik trimer yapıyı göstermektedir. Bu modele göre

Dimer konsantrasyonu;

$$[D] = K_d [M]^2 \quad 4.7$$

trimerin konsantrasyonu ise

$$[T] = K_d K_t [M]^3 \quad 4.8$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu denklemler kullanılarak spektrumların alanlarından dimerin ve trimerin konsantrasyonları belirlendikten sonra  $K_d$  ve  $K_t$  değerleri hesaplanmıştır. Ancak elde ettiğimiz  $K_d$  ve  $K_t$  değerleri, absorpsiyon spektrumlarını doğrulamamaktadır.

İkinci yöntem ise; MC540'ın surfaktant sistemlerde oluşturduğu H agregat yapı,



denge reaksiyonu üzerinden gerçekleşmektedir (Arbeloa 1981). Bu denge reaksiyonuna göre, denge sabitinin hesaplanması için gerekli olan monomerin mol kesri ( $X$ ), monomerin absorpsiyon maksimumuna göre normalize edilmiş absorpsiyon spektrumlarından hesaplanmaktadır. Buna göre

Dengede monomerin konsantrasyonu ;

$$[M]=CX \quad 4.10$$

dimerin konsantrasyonu ;

$$[D] = \frac{C(1-X)}{2} \quad 4.11$$

Buna göre denge sabiti;

$$K_d = \frac{1-X}{2CX^2} \quad 4.12$$

eşitliği ile ifade edilir. Bu ifadedeki C MC540'ın başlangıç konsantrasyonunu, X ise herhangi bir C konsantrasyonundaki monomerin mol kesrini, 1-X ise dimerin mol kesrini temsil etmektedir.

MC(540)' ın CTAB içerisinde oluşturduğu trimer agregat yapının ise



denge reaksiyonu üzerinden gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

Dengede trimer konsantrasyonu;

$$[T] = \frac{C(1-X)}{3} \quad 4.14$$

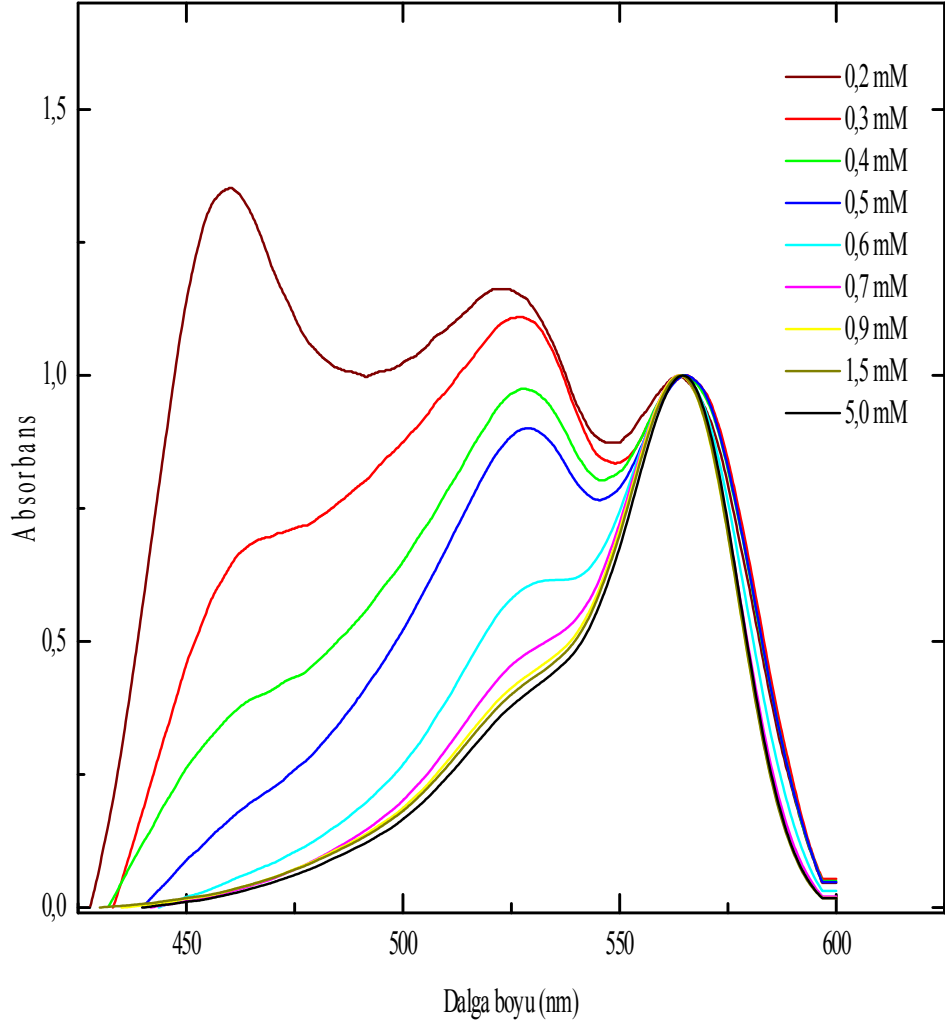
olduğundan trimer oluşum denge sabiti

$$K_t = \frac{1-X}{3C^2X^3} \quad 4.15$$

eşitliği ile tanımlanabilir. Bu denklemlere göre deneysel verilerden elde edilen  $D_0$ , dimerin gözlemlendiği dalga boyundaki monomerin absorbans değeri ve D, oluşan dimerin absorbans değerinin monomerin absorbans değerine oranından X hesaplandı ve 4.12. denklemi kullanılarak  $K_d$ , 4.15. denklem ile de  $K_t$  belirlendi. Dimer ve trimer yapının oluşum sabitleri olan  $K_d$  ve  $K_t$  değerlerinin tersi alınarak hesaplanan  $K_{ddis}$  ve  $K_{tdis}$  değerleri Çizelge 4.6 ve çizelge 4.7'de verilmiştir.

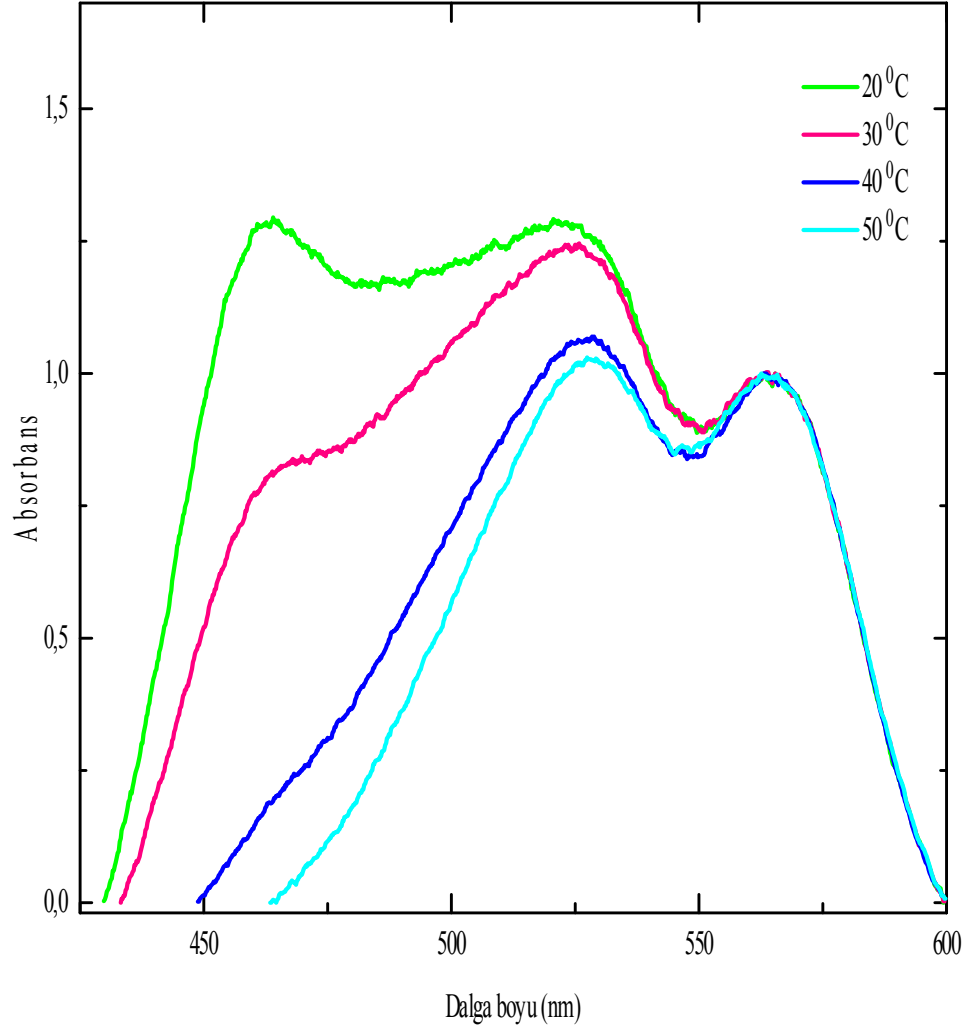
Absorpsiyon spektrumlarının sıcaklık artışı ile incelenmesi, dimer ve trimer yapının direkt monomer yapıya yönlendiğini göstermektedir. Buna göre  $K_{ddis}$  ve  $K_{tdis}$  değerleri

sıcaklıkla artış göstermesi gerekir. Çizelge 4.6 ve çizelge 4.7’de verilen değerler bunu doğruladığından, agregat bozulma dengesinin dimer-monomer ve trimer-monomer şeklinde gerçekleştiğini söyleyebiliriz.



**Şekil 4.13.** Farklı CTAB konsantrasyonlarındaki MC540'nin ( $1 \times 10^{-6}$  M) normalize absorpsiyon spektrumları ( $20^{\circ}\text{C}$ )





**Şekil 4.14.** 0,2mM CTAB ihtiva eden sulu çözeltideki MC540 ( $1 \times 10^{-6}$  M)'in farklı sıcaklıklardaki normalize absorpsiyon spektrumları

#### 4.4. Merosiyanin 540'ın surfaktant sistemlerdeki termodinamik fonksiyonların incelenmesi

MC540'ın SDS, CTAB ve TX-100 içeren çözeltileri için alınan absorpsiyon spektrumlarından denge sabitleri belirlendikten sonra bazı termodinamik fonksiyonlar bakımından incelendi. Farklı surfaktant konsantrasyonlarında hazırlanan MC540 ( $1 \times 10^{-6}$  M) çözeltilerinin, 10°C, 20°C, 30°C ve 40°C sıcaklıklarında alınan absorpsiyon spektrumlarından faydalanarak hesaplanan K denge sabiti değerlerine bağlı olarak monomer-dimer dengesi için serbest Gibbs enerji değişimi ( $\Delta G^0$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H^0$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^0$ ) hesaplanmıştır. Serbest Gibbs enerji değişimi ,

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad 4.16$$

eşitliğinden hesaplandı. Entalpi değişimi ( $\Delta H^0$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^0$ ) ise van't Hoff eşitliğinden faydalanılarak hesaplandı.

$$\ln K = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R} \quad 4.17$$

Bu eşitliğe göre  $\ln K$  değeri  $1/T$ 'ye karşı grafik edilerek eğimden entalpi değişimi ( $\Delta H^0$ ) değeri, çizilen grafiğin ordinat eksenini kestiği noktadan entropi değişimi ( $\Delta S^0$ ) değeri hesaplandı. 4.16 ve 4.17 denkleminde kullanılan R ( $\text{kcal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ) değeri ideal gaz sabiti ve T (K) ise mutlak sıcaklığı göstermektedir. Belirtilen eşitlikler yardımıyla denge sabiti, serbest Gibbs enerjisi değişimi, entalpi değişimi ve entropi değişimi değerleri sırasıyla Çizelge 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7'de verilmiştir.

Bir reaksiyon, Gibbs enerjisinin azalacağı yöne doğru yürür. Bir reaksiyonun istemli yürüyüp yürümediğine karar verebilmek için Gibbs enerjisindeki değişim kullanılır. Reaksiyon ilerlerken  $\Delta G$  azalıyorsa, reaksiyon girenlerden ürünlere doğru istemli bir şekilde yürüme eğilimindedir.  $\Delta G$  artıyorsa, bunun tersi olan reaksiyon istemli olarak

yürür. Buna göre incelediğimiz deneysel sistemde moleküler etkileşmelerin aşağıdaki şekilde yürüdüğü anlaşılmaktadır.



Çünkü bu modele göre belli bir surfaktant konsantrasyonunda (kritik misel konsantrasyonunun altındaki değerlerde) MC540 ile surfaktant molekülleri agregat oluşturmakta, surfaktant ilavesi ile agregat yapı bozularak misel oluştururken, MC540'ın da monomerik yapısı ortamda gözlenmektedir. Çizelge 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7'de verilen değerler agregat oluşumunun negatif işaretli olduğunu yani  $-\Delta G_{\text{dis}}^0 = \Delta G_{\text{agregat}}^0$  eşitliğinin geçerli olduğunu göstermektedir. Agregatın sıcaklık artışıyla bozunmasının endotermik olması da bu modeli desteklemektedir.

**Çizelge 4.4.** MC540'ın SDS içeren çözeltileri için hesaplanan bazı termodinamik fonksiyon değerleri

t(°C)	$K_{\text{dis}}/10^{-3}$	$\Delta G_{\text{dis}}^0$ kkal $\text{mol}^{-1}$	$\Delta H_{\text{dis}}^0$ kkal $\text{mol}^{-1}$	$\Delta S_{\text{dis}}^0$ kal $\text{K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
10	8,50	2,68	3,84±0,30	3,89±0,60
20	9,28	2,72		
30	12,40	2,64		
40	14,70	2,62		

**Çizelge 4.5 .** MC540'ın TX-100 içeren çözeltileri için hesaplanan bazı termodinamik fonksiyon değerleri

$t(^{\circ}\text{C})$	$K_{\text{dis}}/10^{-3}$	$\Delta G^{\circ}_{\text{dis}}$ $\text{kkal mol}^{-1}$	$\Delta H^{\circ}_{\text{dis}}$ $\text{kkal mol}^{-1}$	$\Delta S^{\circ}_{\text{dis}}$ $\text{kal K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
10	1,68	3,59	6,27±0,40	9,58±0,70
20	3,37	3,31		
30	4,01	3,32		
40	4,54	3,35		

**Çizelge 4.6** MC540'ın CTAB içeren çözeltileri için hesaplanan bazı termodinamik fonksiyon değerleri (dimer yapının olduğu durum için)

$t(^{\circ}\text{C})$	$K_{\text{dis}}/10^{-6}$	$\Delta G^{\circ}_{\text{dis}}$ $\text{kkal mol}^{-1}$	$\Delta H^{\circ}_{\text{dis}}$ $\text{kkal mol}^{-1}$	$\Delta S^{\circ}_{\text{dis}}$ $\text{kal K}^{-1}\text{mol}^{-1}$
10	2,80	7,18	6,10±0,30	-3,87±0,60
20	4,70	7,14		
30	5,70	7,26		
40	7,30	7,35		

**Çizelge 4.7.** MC540'ın CTAB içeren çözeltileri için hesaplanan bazı termodinamik fonksiyon değerleri (trimer yapının olduğu durum için)

t(°C)	$K_{dis}/10^{-11}$	$\Delta G^0_{dis}$ kkalmol <sup>-1</sup>	$\Delta H^0_{dis}$ kkalmol <sup>-1</sup>	$\Delta S^0_{dis}$ kalK <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>
10	1,20	14,14	8,94±0,50	-18,39±0,30
20	2,60	14,19		
30	3,40	14,51		
40	-	-		

Sulu ortamlardaki moleküler agregatlarda monomer moleküllerini bir arada tutan çeşitli kuvvetler vardır. Bu kuvvetlerin van der Waals kuvvetleri ve moleküllerin kendi aralarında veya çözücü ile oluşturduğu hidrojen bağlarının olduğu belirtilmiştir (Valdes-Agüera and Neckers 1989). Entalpi değerleri -1 kkal/mol altındaki dimerizasyonda etkili olan kuvvetler hidrofobik güçler ve hidrojen bağlarıdır (Min *et al.* 1998).

Arbeola *et al.* (1980), 20°C'de sulu çözeltiler içerisinde floresin dianyon'un termodinamik fonksiyonlarını hesaplamış ve  $\Delta G^0$  (-3,9 kJmol<sup>-1</sup>),  $\Delta H^0$  (-28 kJmol<sup>-1</sup>),  $\Delta S^0$  (-82 Jmol<sup>-1</sup>) olduğunu rapor etmişlerdir. Bu değerlere göre dimerleşmede etkin olan kuvvetlerin hidrojen bağları olduğu belirtilmiştir. Monomerler arasındaki mesafe, aralarında su tabakasının oluşumuna müsaade etmektedir. Bu su molekülleri de hidrojen bağlarının oluşumuna sebep olmaktadır. Yine Arbeole (1980)'de yapmış olduğu çalışmanın ikinci bölümünde; trimer yapı sıcaklığa bağlı olmadığından dipol kuvvetlerinin arttığını ve bunun da trimer yapıyı daha kararlı kıldığını belirtmiştir.

Min *et al.* (1998)'de yapmış oldukları bir çalışmada ise 293 K'de DCI ve DDI bileşiklerinin dimerizasyon denge sabitleri sırasıyla  $9,8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$  ve  $1,6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$  ve bu

iki bileşimin entalpi değişimleri ise sırasıyla -6,7 ve -7,7 kkal/mol olarak hesaplanmıştır. Buna göre her iki bileşimde de dimerleşmede etkin kuvvetlerin hidrofobik güçler olduğu belirtilmiştir. Etanol içerisinde DCI bileşiminin absorpsiyon bant genişliğinin sıcaklığa bağlı olması, çözücü ve DCI molekülleri arasında güçlü etkileşim olmadığını göstermektedir.

Rohatgi ve Singhal (1965) yapmış oldukları çalışmalarında Rhodamine B ve sodyum floresin'in bazik sulu çözeltilerinde, konsantrasyonun ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak fotofiziksel özelliklerini incelemişlerdir. Dimer basamağı için termodinamik fonksiyonlardan  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  ve  $\Delta S$  niceliklerini hesaplanmış ve pozitif entropi değişimi ve düşük entalpi değişiminin ortaya çıktığı görülmüştür. Dye agregasyonu oluşumunda entropinin belirleyici olduğu ve hidrojen bağının da önemli bir rol oynadığı belirtilmiştir.

Çizelge 4.4, 4.5, 4.6 ve 4.7'de verilen ve agregasyonun bozunması için hesaplanan denge sabiti değerleri agregasyon oluşumuna göre düzenlendiğinde Çizelge 4.8'deki değerler elde edilmektedir.

**Çizelge 4.8.** SDS, TX-100, CTAB içeren ortamlarda MC540'ın agregasyon oluşum denge sabitleri

t(°C)	SDS K <sub>d</sub> /10 <sup>2</sup>	TX-100 K <sub>d</sub> /10 <sup>2</sup>	CTAB K <sub>d</sub> /10 <sup>5</sup>	CTAB K <sub>t</sub> /10 <sup>10</sup>
10	1,17	5,95	3,57	8,33
20	1,07	2,96	2,12	3,84
30	0,80	2,49	1,75	2,94
40	0,68	2,20	1,36	-

Çizelge 4.8’de verilen değerler belirtilen literatür değerleri ile mukayese edildiğinde MC540’ın SDS, TX-100 ve CTAB misel sistemleri içerisinde oluşturduğu H agregatta etkili olan kuvvetlerin hidrojen bağları ve hidrofobik güçler olduğu söylenebilir. CMC’ nin altındaki surfaktant konsantrasyonlarında MC540’ın H-agregat oluşturduğu ve bu agregat yapının artan misel konsantrasyonu ile bozunarak monomere kaydığı ve hesaplanan termodinamik fonksiyonlardan bu durumun endotermik olarak gerçekleştiği belirlendi.

#### **4.5. Radyasyonsuz (non-radiative) proseslerin incelenmesi:**

Bir molekülün fotofiziksel ve fotokimyasal özellikleri elektronik olarak uyarılmış hallerin ve enerjisinin bilinmesiyle belirlenir. Jablonski diyagramında da belirtildiği gibi, bir molekülde elektromanyetik radyasyonun absorpsiyonu sonucu çeşitli fotofiziksel ve fotokimyasal prosesler görülebilir. Fotofiziksel prosesler, bu uyarılmış haller arasındaki iç dönüşüm, sistemler arası geçiş veya temel hal ile uyarılmış haller arasındaki transferleri içermektedir. Fotofiziksel prosesler radyasyonlu (radiative) ve radyasyonsuz (non-radiative) olarak iki grup altında incelenir.

Radyasyonsuz geçişlerin belirlenmesi için, ilgilenilen bileşiklerin çözücü sistemi içerisinde radyasyonlu hız sabitleri ( $k_r$ ) ve radyasyonsuz hız sabitlerinin ( $k_{nr}$ ) hesaplanması gerekir. Bunun için, bileşiğin çözücü sistemleri içerisindeki kuantum verimleri ( $\Phi_f$ ) ve floresans ömürleri ( $\tau_f$ ) değerleri ile aşağıda belirtilen eşitliklerine göre, ( $k_r$ ) ve ( $k_{nr}$ ) arasındaki ilişkiden de radyasyonlu geçişin hız sabitleri ( $k_r$ ), radyasyonsuz transferlerin hız sabitleri ( $k_{nr}$ ) hesaplanır. Ayrıca çeşitli parametrelerin bu radyasyonsuz geçiş üzerine etkilerinin nasıl olduğu tartışılır.

$$k_{nr} = \frac{1}{\tau_f} - k_r \quad 4.18$$

$$k_r = \frac{\Phi_f}{\tau_f} \quad 4.19$$

$\tau_f$  belirlenirken, MC540 konsantrasyonu literatürde verilen değerler dikkate alınarak  $1 \times 10^{-6}$  M olarak belirlenmiş ve tüm ölçümlerde sabit tutulmuştur. SDS, TX-100 ve CTAB konsantrasyonları ise literatürde belirtilen kritik misel konsantrasyonu değerlerinin altındaki ve üstündeki değerler alınmıştır.

Kritik misel konsantrasyonu, SDS (8,1mM), TX-100 (0,3 mM), CTAB (0,92mM) dikkate alınarak denemelerimizde SDS monomer için 15 mM, dimerin olduğu durum için 1 mM; CTAB monomer için 5 mM, dimerin olduğu durum için 0,5mM ve trimerin olduğu durum içinse 0,3 mM; TX-100 monomer için 1mM, dimerin olduğu durum için 0,1 mM olarak seçilmiştir (Sabate and Estelrich 2003).

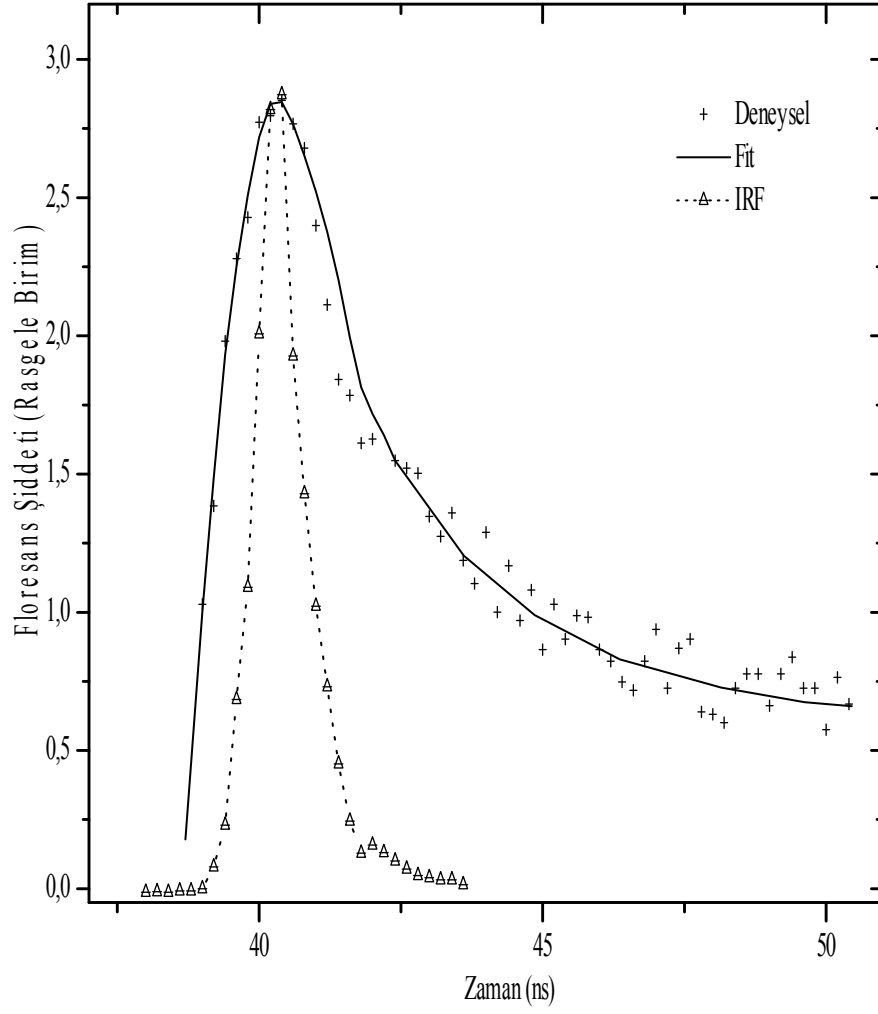
MC540'ın sodyum dodesil sülfat (SDS), TritonX-100 (TX-100) ve hegzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) içerisinde belirlenen  $\Phi_f$ ,  $\tau_f$ ,  $k_r$ ,  $k_{nr}$ , ve  $\chi^2$  değerleri Çizelge 4.9'da, zamana bağlı floresans spektrumları şekil 4.15., 4.16., 4.17., 4.18., 4.19. ve 4.20.'de verilmiştir.



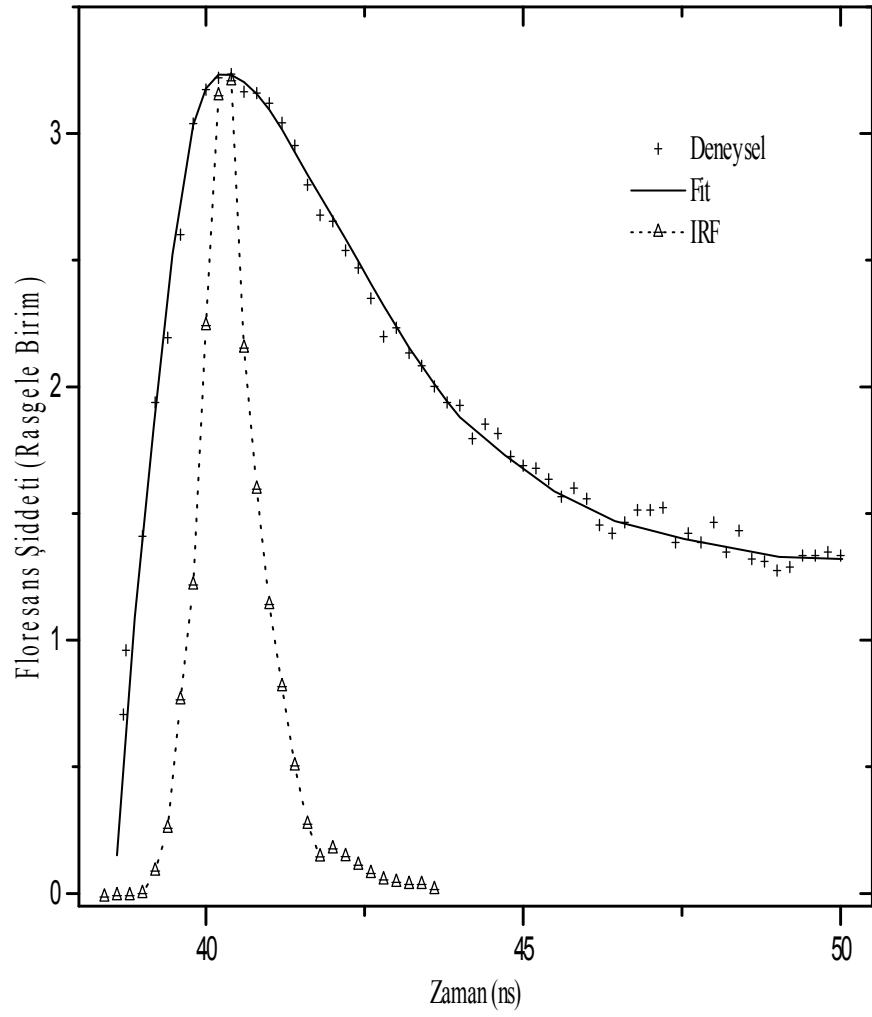
**Çizelge 4.9.** SDS, TX-100 ve CTAB içeren ortamlarda MC540 için belirlenen bazı fotofiziksel parametrelerin değerleri

	$\Phi_f$	$\tau_f$ (ns)	$\chi^2$	$k_r(s^{-1}) \times 10^9$	$k_{nr} (s^{-1}) \times 10^9$
SDS monomer	0,079	0,53	0,96	0,15	1,73
SDS dimer olduğunda	0,018	0,22	0,80	0,08	4,46
TX-100 monomer	0,262	1,38	1,00	0,19	0,53
TX-100 dimer olduğunda	0,028	0,22	1,10	0,12	4,42
CTAB monomer	0,150	1,34	1,07	0,11	0,63
CTAB dimer olduğunda	0,01 <	0,02	0,60	-	-
CTAB trimer olduğunda	0,01 <	0,98	0,81	-	-
Su	0,040	0,17	0,55	0,24	5,64

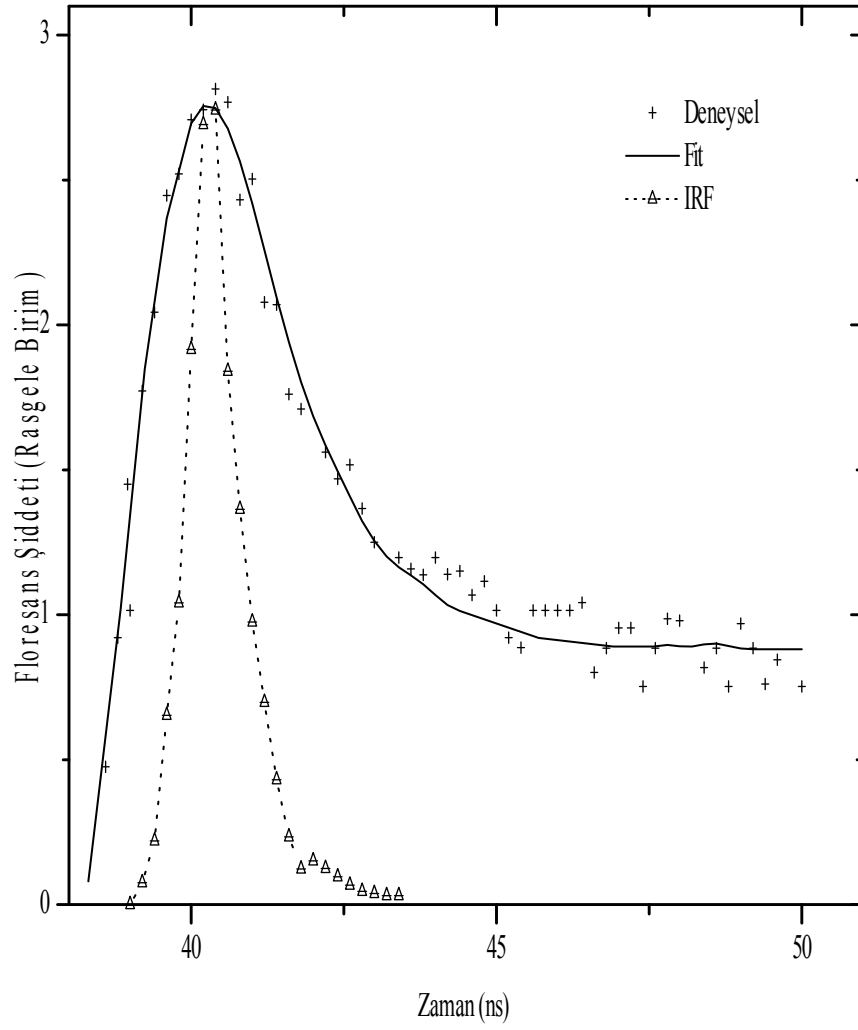
Çalışmalarımız sonucunda elde ettiğimiz  $\tau_f$  değerleri literatürlerdeki değerlerle uygunluk göstermektedir (Quitevis *et al.* 1993).  $\tau_f$  değerleri incelendiğinde dimerin olduğu durumlarda  $\tau_f$  değerinin monomerin olduğu duruma göre daha düşük olduğu görülmektedir. Monomer yapının baskın olduğu SDS ve TX-100 konsantrasyonlarında  $k_r$  değerleri, dimer yapıların olduğu konsantrasyonlara göre daha büyükken,  $k_{nr}$  değerleri ise dimer yapının baskın olduğu SDS ve TX-100 konsantrasyonlarında daha büyük olduğu görülmektedir. Bu da agregat oluşumunun radyasyonsuz enerji transfer hız sabitlerinin artışına neden olduğunu göstermektedir. Bu nedenle MC540'ın bu misellerle yaptığı agregatların emisyon özelliği zayıf yapılar oluşturduğunu kinetik açıdan da göstermektedir.



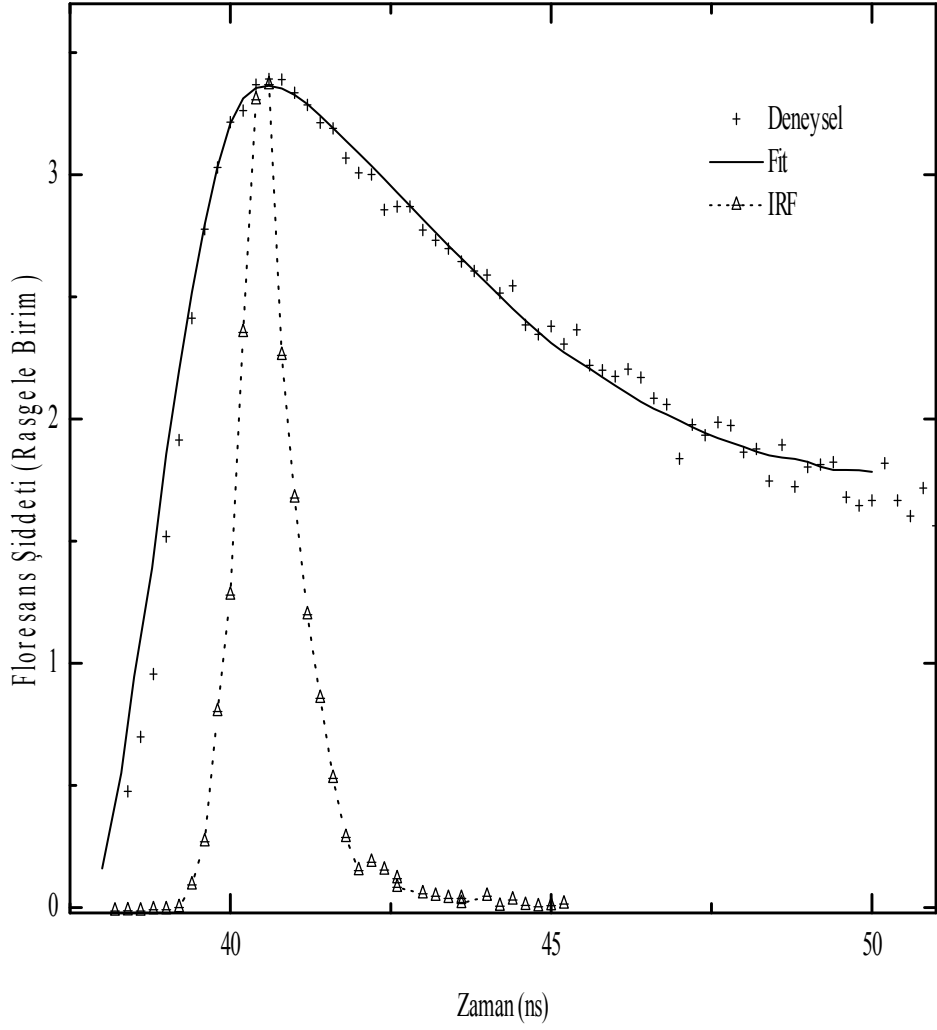
**Şekil 4.15.** MC540'ın su içerisinde floresans ömrünün belirlenmesiyle ilgili floresans şiddetindeki durulma grafiği.



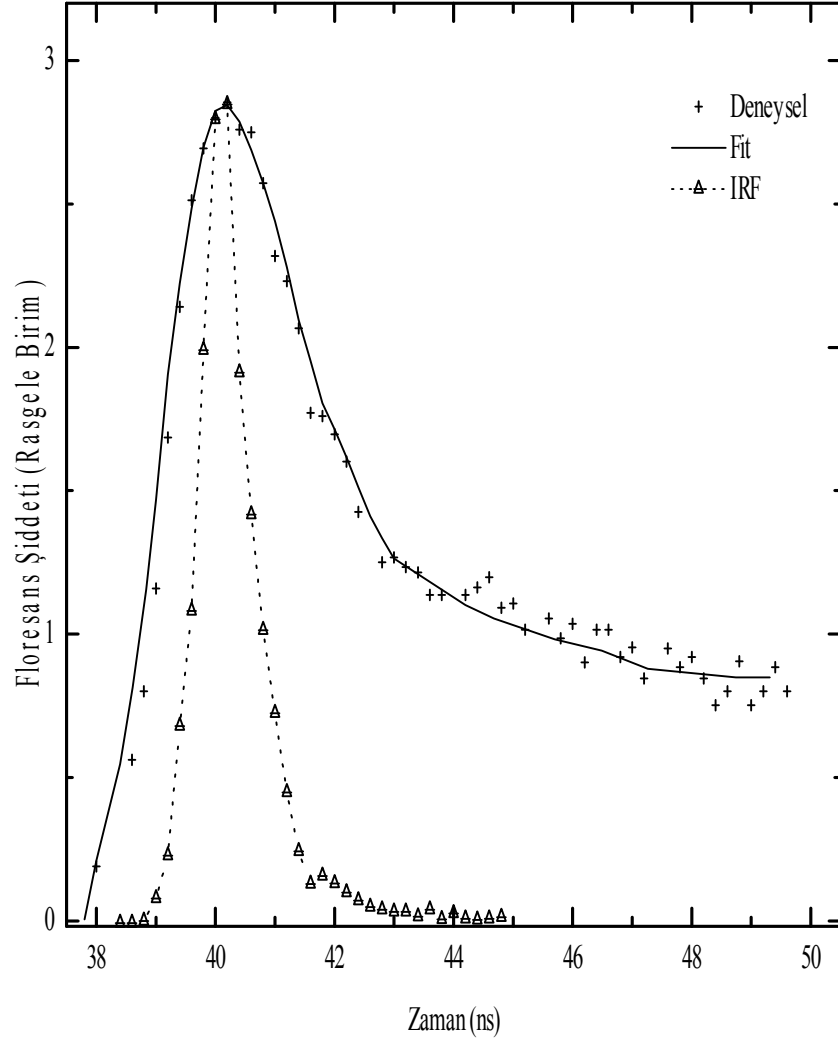
**Şekil 4.16.** MC540'ın SDS içerisinde floresans ömrünün belirlenmesiyle ilgili floresans şiddetindeki durulma grafiği (monomer).



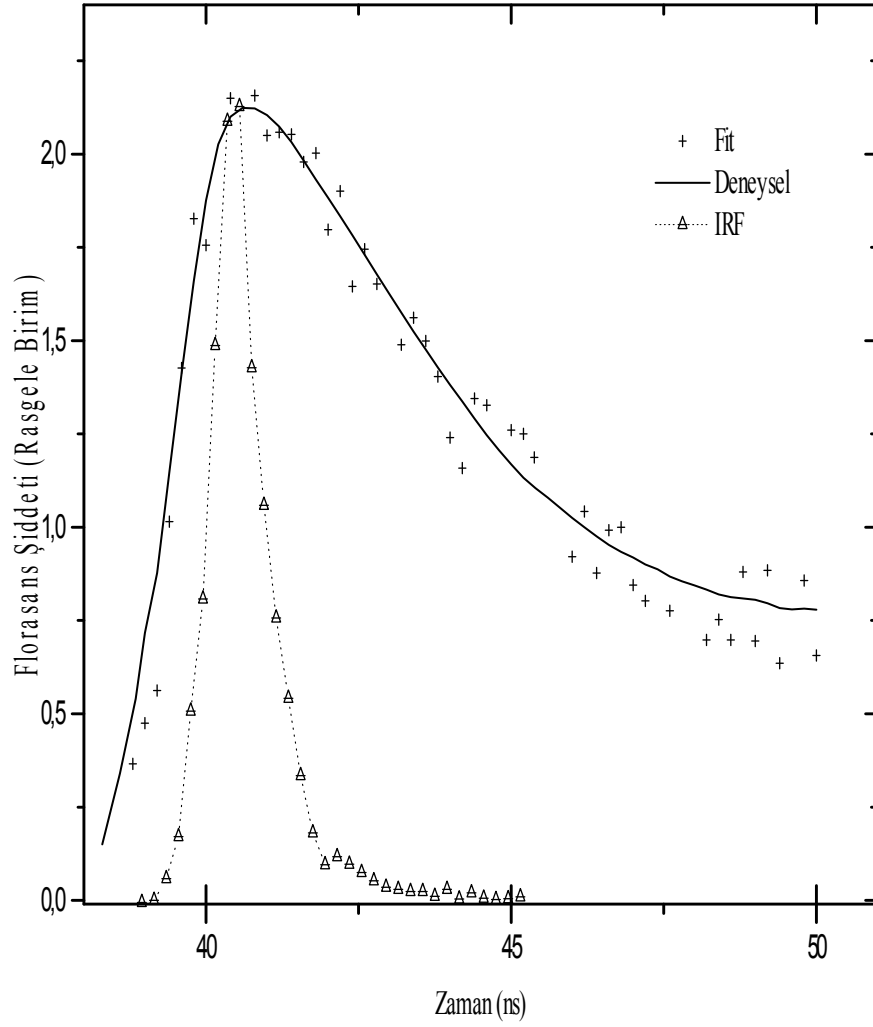
**Şekil 4.17.** MC540'ın SDS içerisinde floresans ömrünün belirlenmesiyle ilgili floresans şiddetindeki durulma grafiği (dimer olduğu durumda).



**Şekil 4.18.** MC540'm TX-100 içerisinde floresans ömrünün belirlenmesiyle ilgili floresans şiddetindeki durulma grafiği (monomer).

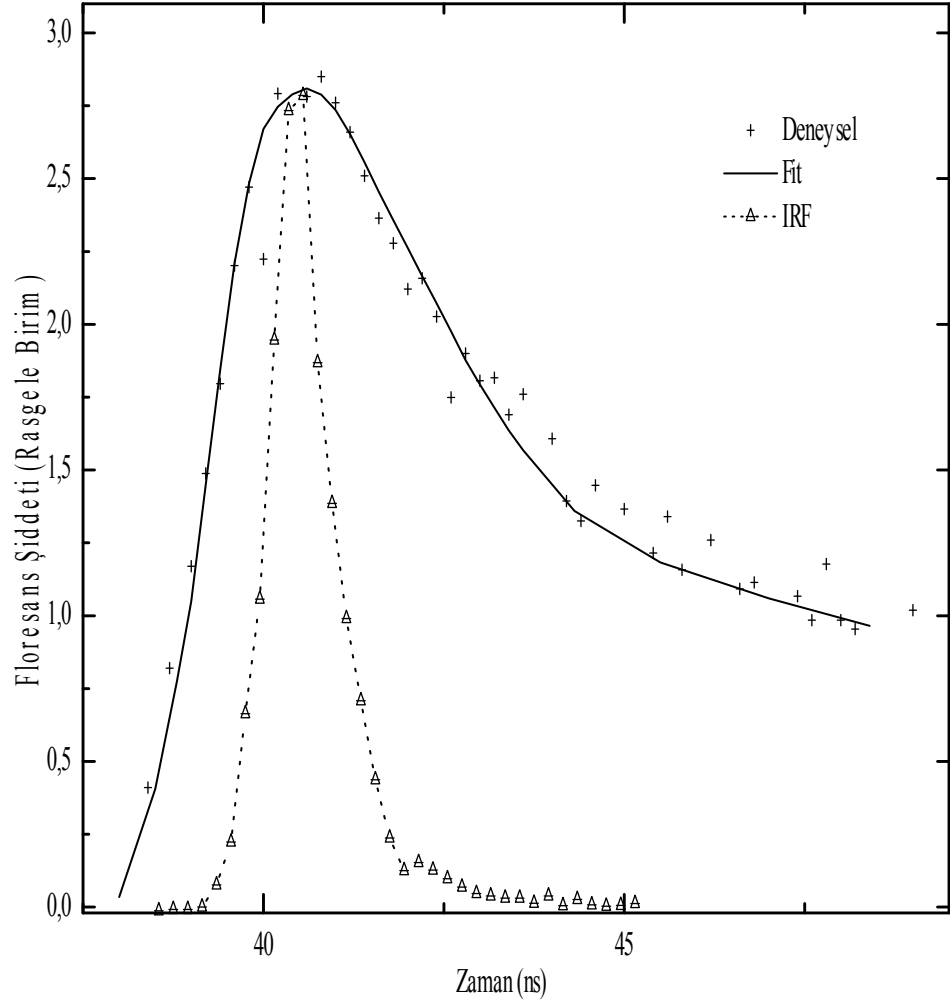


**Şekil 4.19.** MC540'm TX-100 içerisinde floresans ömrünün belirlenmesiyle ilgili floresans şiddetindeki durulma grafiği (dimer olduğu durumda).

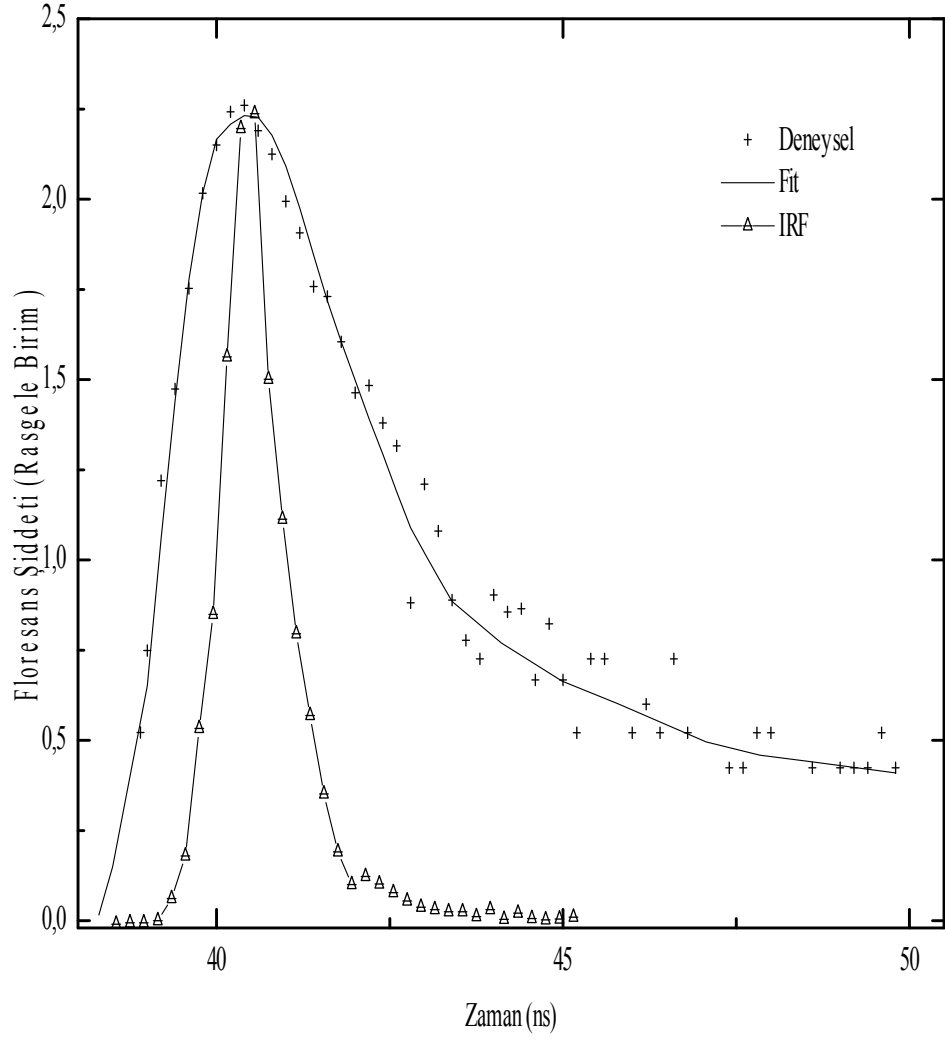


**Şekil 4.20.** MC540'm CTAB içerisinde floresans ömrünün belirlenmesiyle ilgili floresans şiddetindeki durulma grafiği (monomer)





**Şekil 4.21.** MC540'nin CTAB içerisinde floresans ömrünün belirlenmesiyle ilgili floresans şiddetindeki durulma grafiği (dimerin olduğu durum için)



**Şekil 4.22.** MC540'nin CTAB içerisinde floresans ömrünün belirlenmesiyle ilgili floresans şiddetindeki durulma grafiği (trimerin olduğu durum için)

## 5. SONUÇ

MC540'ın su içerisindeki davranışları incelendi. Su içerisinde,  $1 \times 10^{-6}$  M MC540 konsantrasyonunda alınan absorpsiyon spektrumunda maksimumları 500 nm ve 535 nm'de iki bant gözlenmiştir. Emisyon spektrumunda ise 565nm'de maksimuma sahip bir bant gözlenmiştir. Bu bant monomer türlerin emisyon bandını temsil etmektedir (Onganer 1993).

H agregatın MC540'ın kuantum veriminde azalmaya neden olması ve floresans özelliğe sahip olmaması eksiton teorisine göre açıklanmaktadır. Bu teoriye göre H agregatın, singlet uyarılmış halin enerji seviyesi,  $\Psi_-$  ve  $\Psi_+$  ile gösterilen farklı enerjili iki seviyeden oluşmaktadır.  $\Psi_-$  enerji seviyesine elektronik geçişler, geçiş dipol momentlerindeki değişim sıfır olduğundan yasaktır. Bu yüzden absorpsiyon singlet temel halden  $\Psi_+$  ile gösterilen enerji seviyesine olacaktır. H agregatın, singlet temel haliyle yüksek enerjili uyarılmış hali arasındaki enerji farkı, monomerin singlet temel hal ile singlet uyarılmış hali arasındaki enerji farkından büyük olduğundan, H agregatın absorpsiyon maksimumunun monomere göre daha kısa dalga boylu bölgeye kayar. H agregatın bu özelliği MC540 bileşiğinde gözlenmiştir. Yüksek enerjili H agregatlar uyarılma enerjisinin bir kısmını relaksasyonla kaybederek daha düşük enerjili seviyeye ( $\Psi_-$ ) geçer. Bu seviyeden elektronik geçişler yasaklı olduğundan sistem ışısız geçişle singlet temel hale döner. Bu nedenle, H agregat oranının artması, floresans şiddetinde ve dolayısıyla floresans kuantum veriminde bir azalmaya neden olur (Chibisov *et al.* 1999).

Anodik siyan dye bileşiği olan MC540, negatif yüklü sodyum dodesil sülfat (SDS) ile etkileşimi konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Farklı SDS konsantrasyonları içerisinde alınan MC540'ın absorpsiyon spektrumunda, 556 nm'de (monomer) ve 500 nm'de H agregat olarak bilinen iki bant gözlenmiştir. SDS içerisinde alınan absorpsiyon spektrumu, su içerisinde alınan absorpsiyon spektrumuna göre daha uzun dalga boylu bölgeye kaydığı, dimer ve monomer bantlarının şiddetlerinin, SDS

konsantrasyonları ile değiştiği gözlenmiştir. Bu değişim, CMC'ye yaklařtıķça dimer bandının absorpsiyon şiddetinde azalma, monomer bandının şiddetinde artma şeklinde olmaktadır. H agregattaki artış floresans şiddetinde azalmaya ve mevcut türün kuantum veriminde de azalmaya neden olmaktadır. Farklı SDS konsantrasyonlarında alınan MC540'ın emisyon spektrumlarında monomer türlerine ait olduğu bilinen tek bir bant gözlenmiştir.

MC540'ın, yüksüz Triton X-100 (TX-100) ile etkileşimi de konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. TX-100 içerisinde alınan MC540'ın absorpsiyon spektrumlarında maksimumları 501 ve 565 nm'de olmak üzere iki bant belirlenmiştir. CMC altındaki değerlerde H agregat oluşumu gözlenmiştir. CMC üstündeki değerlerde ise H agregat formundaki moleküllerin sayısı azaldıkça dimer bandı kaybolup, monomer bandın şiddeti artmaktadır.

SDS ve TX-100 misel sistemlerde; SDS için 525 nm, TX-100 için 522 nm'de olmak üzere tek isosbestik noktanın gözlenmesi belirtilen şartlar altında monomer ve dimer olmak üzere iki farklı yapının var olduğunu göstermektedir ( Arık ve Onganer 2003).

MC540'ın, katyonik hegzadesiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ile etkileşimi konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Farklı CTAB konsantrasyonlarındaki içerisinde alınan MC540'ın absorpsiyon spektrumunda, absorpsiyon maksimumu 525 nm ve 565 nm'de gözlenen bantların yanı sıra, SDS ve TX-100 surfaktant sistemlerinde gözlenmeyen yaklaşık 460 nm'de üçüncü bir pik gözlenmiştir. Bu pik 0,2 ile 0,4 mM konsantrasyon aralığında ve 10, 20 ve 30°C sıcaklıklarında mevcut iken, sıcaklık 40°C olduğunda hemen hemen kaybolduğu görölmektedir. 460 nm'de görölen pikin trimer bandı olduğu tahmin edilmektedir (Arbeloa 1981). Absorpsiyon spektrumunda, kritik misel konsantrasyonun altındaki değerlerde H agregat oluşumu gözlenirken, kritik misel konsantrasyonun üzerine çıkıldıkça H agregat (dimer) bandının azaldığı görölmektedir. Değerşen CTAB konsantrasyonlarında alınan emisyon spektrumlarında maksimumu 569 nm'de olan bandın, CTAB konsantrasyonlarının artması ile emisyon şiddeti de artmaktadır. Bu

durum misel oluşumunun MC540 tarafından gerçekleştirilen agregat oluşumunu negatif yönde etkileyerek monomerleşmenin daha etkin olmasından kaynaklanmaktadır. Artan CTAB konsantrasyonu monomer  $\rightleftharpoons$  H-agregat şeklindeki dengenin monomer lehine yönlenmesini sağlamaktadır.

Sonuç olarak; Merosiyanin 540 oda sıcaklığında farklı konsantrasyonlardaki SDS, CTAB, TX-100 misel sistemlerde alınan absorpsiyon ve emisyon spektrumları, her üç misel sistemde de kritik misel konsantrasyonunun altındaki değerlerde H agregat (dimer) varlığı söz konusu iken, kritik misel konsantrasyonun (CMC) üzerindeki konsantrasyonlara çıkıldıkça dimer bandının azaldığı monomer bandının ise arttığı gözlenmiştir.

CMC altındaki surfaktant konsantrasyonları dikkate alınarak, MC540'ın farklı surfaktant içeren çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelendi. Bu şartlarda misel oluşumunun olmadığı, bu nedenle misel-dye etkileşimi yerine surfaktant –dye etkileşiminin olduğu bilinmektedir. Belirtilen şartlarda MC540'ın bu surfaktantlarla bir agregasyon dengesi oluşturduğu gözlemlendi. Elde edilen sonuçlar agregatın bozunması açısından incelendi ve termodinamik fonksiyonlar hesaplandı.

$K_{dis}$  değerlerinin hesaplanmasında, deneysel veriler dikkate alınarak,  $X^2/1-X$ 'e karşı [surfaktant] grafiği çizilmiş ve grafiğin eğiminden hesaplanmıştır. Elde edilen  $K_{dis}$  değerlerinin sıcaklık ile arttığı tespit edilmiştir. Bu da spektrumlarda görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça agregasyonun bozulduğunu ve dengenin monomere kaydığını göstermektedir. Bu agregat yapının bozulmasının,  $K_{dis}$  değerleri dikkate alındığında TX-100 içeren ortamda SDS içeren ortama göre daha fazla monomer lehine olduğu anlaşılmaktadır. Bu da SDS'li ortamda elektrostatik etkileşimlerin daha kuvvetli olduğunu göstermektedir.

SDS ve TX-100 surfaktant sistemlerinde monomer-dimer dengesini tartışırken önerdiğimiz yöntem, trimer yapının gözleendiği CTAB sisteminde yetersiz kalmıştır. Bu sistemin  $K_{dis}$  değerlerinin hesaplanmasında farklı yöntemler denenmiştir. Yöntemlerden ilki; oluşan trimer yapının  $T \rightleftharpoons D + M$  ve  $D \rightleftharpoons M + M$  şeklinde bozunduğu kabul edilmesiyle yapılan hesaplamalar sonucunda elde edilen  $K_d$  ve  $K_t$  değerleri, absorpsiyon spektrumlarını doğrulamadığı görülmüştür. İkinci yöntem ise; MC540'ın surfaktant sistemlerde oluşturduğu agregat yapının  $D \rightleftharpoons M+M$  ve  $T \rightleftharpoons M+M+M$  şeklinde bozunduğudur. Absorpsiyon spektrumlarının sıcaklık artışı ile incelenmesi, dimer ve trimer yapının direkt monomer yapıya yönlendiğini göstermektedir.  $K_{ddis}$  ve  $K_{tdis}$  değerlerinin sıcaklıkla artış göstermesi, bu modele göre hesaplanan  $K_{ddis}$  ve  $K_{tdis}$  değerleri tarafından doğrulanmaktadır. Buna göre agregat bozulma dengesinin, incelediğimiz sistemler için dimer-monomer ve trimer-monomer şeklinde gerçekleştiği gözlenmiştir.

MC540'ın SDS, CTAB ve TX-100 içeren çözeltileri için alınan absorpsiyon spektrumlarından denge sabitleri belirlendikten sonra bazı termodinamik fonksiyonlarda hesaplandı.  $K$  denge sabiti değerlerine bağlı olarak monomer-dimer dengesi için serbest Gibbs enerji değişimi ( $\Delta G^0$ ), entalpi değişimi ( $\Delta H^0$ ) ve entropi değişimi ( $\Delta S^0$ ) hesaplanmıştır. Elde edilen değerler belirtilen literatür değerleri ile mukayese edilmiştir. MC540'ın SDS, TX-100 ve CTAB misel sistemleri içerisinde oluşturduğu H agregatta etkili olan kuvvetlerin hidrojen bağları ve hidrofobik güçler olduğu belirlenmiştir. CMC nin altındaki surfaktant konsantrasyonlarında oluşan H-agregatın artan misel konsantrasyonuyla bozunarak monomere kaydığı ve hesaplanan termodinamik fonksiyonlardan agregatların bozunma olayının endotermik olarak gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

Sonuç olarak, MC540'ın SDS, TX-100 ve CTAB içerisinde  $\Phi_f$ ,  $\tau_f$ ,  $k_r$  ve  $k_{nr}$  değerleri belirlendi.  $\tau_f$  değerleri incelendiğinde dimerin olduğu durumlarda  $\tau_f$  değerinin monomerin olduğu duruma göre daha düşük olduğu görülmektedir. Monomer yapının baskın olduğu SDS ve TX-100 konsantrasyonlarında  $k_r$  değerleri, dimer yapıların olduğu konsantrasyonlara göre daha büyükken,  $k_{nr}$  değerlerinin ise dimer yapının

baskın olduğu SDS ve TX-100 konsantrasyonlarında daha büyük olduğu görölmüştür. Bu da agregat oluşumunun radyasyonsuz enerji transfer hız sabitlerinin artışına neden olduğunu göstermektedir. Bu nedenle MC540'ın bu misellerle yaptığı agregatların emisyon özelliği zayıf yapılar oluşturduğunu kinetik açıdan da göstermektedir.

## KAYNAKLAR

- Adenier, A., Aaron, J.J., 2002. A spectroscopic study of the fluorescence quenching interactions between biomedically important salts and the fluorescent probe merocyanine 540. *Spectrochim. Acta Part. A*, 58, 543-551.
- Antonov, L., Gergov, G., Petrov, V., Kubista, M., Nygren, J., 1999. UV-Vis spectroscopic and chemometric study on the aggregation of ionic dyes in water. *Talanta*, 49, 99-106.
- Arbeloa, I.L., 1980. Dimeric and Trimeric States of the Fluorescein Dianion. *J. Chem.Soc.Faraday Trans. Part1. 2*, 77, 1725-1733.
- Arbeloa, I.L., 1980. Dimeric and Trimeric States of the Fluorescein Dianion. *J. Chem.Soc.Faraday Trans. Part2. 2*, 77, 1735-1742.
- Arbeloe, I.L., 1981. Dimeric and Trimeric States of the Fluorescein Dianion. *J.Chem.Soc .Faraday Trans. 2*, 77, 1725-1733.
- Arbeloe, I.L., Ojeda P.R., 1982. Dimeric States of Rhodamine B. *Chem.Phys.Lett.*, 87 (6), 556-560.
- Arik, M., Onganer, Y., 2003. Molecular excitons of Pyronin B and Pyronin Y in colloidal silica suspension, *Chem.Phys.Lett.*, 375,126-133.
- Atkins, P., W., 1998. *Physical Chemistry*. Oxford University Press.
- Baraka, M., Deumie, M., Viallet, P., 1991. Fluorimetric studies of solutions of pyronin dyes:equilibrium constants in water and partition coefficients in organic-solvent-water systems. *J.Photochem.Photobiol.A: Chem.*, 56, 295-311.
- Baraka, M., Deumie, M., Viallet, P., 1992. Kinetics of the hydrolysis of cytotoxic pyronins in micellar systems. *J.Photochem.Photobiol.A: Chem.*, 67, 75-90.
- Barazzouk, S., Lee, H., Hotchandani, S., Kamat, P. V., 2000. Photosensitization Aspects of Pinacyanol H-Aggregates. Charge Injection from Singlet and Triplet Excited States into SnO<sub>2</sub> Nanocrystallites. *J. Phys. Chem. B*, 104, 3616-3623.
- Behera, G.B., Mishra, B.K., Behera, P.K., Panda, M., 1999. Fluorescent probes for structural and distance effect studies in micelles, reversed micelles and microemulsions. *Advances in Colloid and Interface Sci.*, 82, 1-42.
- Benniston A., C., Harriman A., 1998. Photoisomerization of a sterically constrained merocyanine dye. *J. Chem.Soc.* 94(13), 1841-1847.
- Berlepsch, H., Böttcher, C., Danhe, L., 2000. Structure of J-Aggregates of Pseudoisocyanine Dye in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B*, 104, 8792-8799.
- Bernik, D., Tymczyszyn, E., Daraio, M.E., Nergi, M., 1999. Fluorescent dimers of merocyanine 540 in the gel phase of phosphatidylcholine liposomes. *J.Photochem.Photobiol*, 70(1), 40-48.
- Biswas,S., Bhattacharya, S.Ch., Sen,P.K., Moulik,S.P., 1999. Absorption and emission spectroscopic studies of fluorescein dye in alkanolimicellar and microemulsion media. *J.Photochem.Photobiol.A:Chemistry*, 123, 121-128.



- Carroll, M.K., Unger, M.A., Leach, A.M., Morris, M.J., Ingersoll, C.M., Bright, F.V., 1999. Interactions between methylene blue and sodium dodecyl sulfate in aqueous solution studied by molecular spectroscopy. *Appl. Spect.*, 53 (7) 780-784.
- Casey, K.G., Onganer, Y., Quitevis, E.L., 1992. Effect of Solvent Polarity on Non-radiative Processes in Xanthene Dyes: The Acid Form of Rhodamine B in Nitrile Solvent. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 64, 307.
- Chaudhuri, R., Arbeloe, F.L., Arbeloe, I.L., 2000. Spectroscopic Characterization of the adsorption of rhodamine 3B in Hectorie. *Langmuir*, 16, 1285-1291.
- Chen, S.Y., Horng M.L., Quitevis, E.L., 1988. Picosecond pump-probe spectroscopy of dyes on surfaces: Electronic energy relaxation in aggregates of pseudoisocyanine on colloidal silica. *J. Phys. Chem.*, 92, 256-260.
- Chen, S.Y., Horng M.L., Quitevis, E.L., 1989. Picosecond spectroscopic studies of electronic energy relaxation in H-aggregates of 1,1'-diethyl-2,2'-dicarbocyanine on colloidal silica. *J. Phys. Chem.*, 93, 3683-3688.
- Chibisov, A.K., Görner, H., 2002. Photophysics of aggregated 9-methylthiacarbocyanine bound to polyanions. *Chem. Phys. Lett.*, 357 (5-6), 434-439.
- Chibisov, A.K., Prokhorenko, V.I., Görner, H., 1999. Effects of surfactants on the aggregation behaviour of thiacyanocyanine dyes. *Chem. Phys.*, 250, 47-60.
- Debabrata, M., Pal, S. K., Sukul, D., Bhattacharyya, K., 1999. Photophysical processes of merocyanine 540 in solutions and in organized media, *J. Phys. Chem. A*, 103, 8156-8159.
- Divinomer, S., Helena, C.J., Marcos, G., Dino, S., G., Mauricio, S.B., 2003. Influence of Negatively Charged Interfaces on the Ground and Excited State Properties of Methylene Blue. *J. Photochem. Photobiol.*, Vol. 77, No. 5, pp. 459-468.
- Dodin, G., Aubard, J., Falque, D., 1987. Thermodynamic and Kinetic Studies of the Interaction of Merocyanine 540 with Hydrophobic Aggregates. 1. Binding of Merocyanine 540 to Sodium Dodecyl Sulfate Micelles. *J. Phys. Chem.* 91 (5) 1166-1172.
- Gordon, P., F., Gregory, P., 1983. *Organic Chemistry in Colour*. Springer-Verlag, New York, 231.
- Ghosh, D., Bhattacharyya, K.G., 2002. Adsorption of methylene blue on kaolinite. *Applied Clay Sci.*, 20, 295-300.
- Göktürk S., Tunçay M., 2003. Spectral studies of safranin-O in different surfactant solutions. *Spectrochim. Acta Part. A* 59, 1857-1866.
- Hamer F., M., 1964. *The cyanine Dyes and Related Compounds*. Interscience New York
- He, J., Chen, F., Zhao, J., Hidaka, H., 1998. Adsorption model of ethyl ester of fluorescein on colloidal TiO<sub>2</sub> and mechanism of the interfacial electron transfer. *Colloids and Surfaces A*, 142, 49-57.
- Higgins, D.A., Reid, P.J., Barbara, P.F., 1996. Structure and exciton dynamics in J-aggregates studied by polarization-dependent near-field scanning optical microscopy. *J. Phys. Chem.* 100, 1174-1180.
- Horng, M.L., 1992. Ph.D. Thesis. Texas Tech University, USA.

- Horng M., L., Quitevis E., L., 2000. Visible Absorption Spectroscopy and Structure of Cyanine Dimers in Aqueous Solution: An Experiment in Physical Chemistry., and *J. Chem. Educ.*, 77, 637-639
- Kemnitz, K., Yoshihara, K., 1991. Entropy-Driven Dimerization of Xanthene Dyes in Nonpolar Solution and Temperature-Dependent Fluorescence Decay of Dimers. *J.Phys.Chem.*, 95, 6095-6104.
- Khazraji, A.C., Hotchandani, S., Das, S., Kamat, P.V., 1999. Controlling dye (merocyanine-540) aggregation on nanostructured TiO<sub>2</sub> films. An organized assembly approach for enhancing the efficiency of photosensitization. *J. Phys. Chem. B*, 103, 4693-4700.
- Kopecky, J., 1992. *Organic Photochemistry A Visual Approach*, VCH Publisher Inc.,
- Kunisawa, T., Sato, T., Yonezawa, Y., Popova, G.V., 1997. Preferred formation of the H-aggregate of thiacarbocyanine dye having meso-amino group in chitosan films. *Thin Solid Films*, 311, 267-271.
- Lakowicz, J. R., 1983. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York.
- Mandal, A.K., Pal,M.K., 2000. Strong fluorescence emissions by H-aggregates of the dye thiacyanine in the presence of the surfactant aerosol-OT. *Chem. Phys.*, 253,115-124.
- Mandal, D., Pal, S., K., Sukul, D., Bhattacharyya, K., 1999. Photophysical processes of merocyanine 540 in solutions and organized media. *J. Phys. Chem.*, 103, 8156-8159.
- McQuarrie, Donald, A., 1983. *Quantum Chemistry*. Will Valley, California.
- Min, H., Park, J., Yu, J., Kim, D., 1998. The spectroscopic studies on the aggregation behavior of cyanine dyes. *Bull.Korean Chem.Soc.*, 19(6), 650-654.
- Minoshima, K., Taiji, M., Misuma, K., Kobeyashi, T.,1994. Femtosecond nonlinear optical dynamics of excitons in J aggregate. *Chem.Phys.Lett.*, 218,67.
- Mishra B. K., and Behera G. B., 1989. Solubilization of Surface Active Cyanine Dyes in Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB) Solution through Mixed Micelle Formation. *Ind. J. Tech.* 27, 89-92.
- Muto, J., 1976. Dimeric Properties of Rhodamine B in Glycerol, Ethylene Glycol and Acetic Acid. *J. Phys. Chem.*, 80, 12.
- Neumann M. G., Gehlen M. H., 1989. The Interaction of Cationic Dyes with Anionic Surfactants in the Premicellar Region. *J. Colloid Interface Sci.* 135, 209-217.
- Neumann, B., Pollmann, P., 2002. Investigation of two cyanine dyes at normal and high pressure by UV/Vis spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2., 4784-4792.
- Obermueller, G., Bojarski, C., 1977. Electronic Absorption Spectra and Dimeric Properties of Rhodamines in Solutions. *Acta Physica Polonica*, A52(3), 431-445.
- O'Connor, D. V. O., Ware, W. R., and Andre, J. C., 1979, Deconvolution of fluorescence decay curves. A critical comparison of techniques, *J. Phys. Chem.* 83: 1333-1343.
- Onganer ,Y., 1993. Photodynamics of merocyanine 540 in liquid and membrane systems. Ph.D. Thesis. Texas Tech University, USA.
- 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.

- Pal, P., Zeng, H., Durocher, G., Girard, D., Giasson, R., Blanchard, L., Gaboury, L., Villeneuve, L., 1996. Spectroscopic and photophysical properties of some new rhodamine derivatives in cationic, anionic and neutral micelles. *J.Photochem.Photobiol.A: Chem.*, 98, 65-72.
- Peyratout, C., Donath, E., Daehne, L., 2001. Electrostatic interactions of cationic dyes with negatively charged polyelectrolytes in aqueous solution. *J.Photochem.Photobiol.A:Chem.*, 142, 51-57.
- Qu,P., Zhao,J., Zang,L., Shen,T.,Hidaka,H., 1998. Enhancement of the photoinduced electron transfer from cationic dyes to colloidal TiO<sub>2</sub> particles by addition of an anionic surfactant in acidic media. *Colloids and Surfaces A*, 138,39-50.
- Quitevis, E., L., and Horng, M., L., 1993. Excited-State Dynamics of Polymer-Bound J-Aggregates. *J. Phys. Chem.* 97, 12408-12415.
- Quitevis E.L., Marcus A.H., Fayer M. D., 1993. Dynamic of Ionic Lipophilic Probes in Micelles: Picosecond Fluorescence Depolarization Measurements. *J. Phys. Chem.* 97, 5762-5769.
- Rohatgi, K. K., Singhal, G. S.,1966. Nature of Bonding in Dye Aggregates. *J.Phys.Chem.*, 70 (6), 1695-1701.
- Sabate, R., Estelrich, J., 2003. Determination of micellar microenvironment of pinacyanol by visible spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 107, 4137-4142.
- Samha M., Borve, K. J., Saethre, L. J., and Thomas,T. D., 2005. Conformational Effects in Inner-Shell Photoelectron Spectroscopy of Ethanol, *Phys. Rev. Lett.*, 95, 103002, 1-4.
- Sanchez,F.G., Ruiz,C.C., 1996. Intramicellar energy transfer in aqueous CTAB solutions. *J.Lumin.*,69,179-186.
- Sarkar, M., Poddar, S., 2000. Studies on the Interaction of Surfactants with Cationic Dye by Absorption spectroscopy. *J. Colloid Interface Sci.* 221, 181-185.
- Selwyn, J.E., Steinfeld, J.I., 1972. Aggregation Equilibria of Xanthene Dyes. *J.Phys.Chem.*, 76(5), 762-774.
- Shatalov, I.A., Zavarin, I.S., Zaitsev, N.K., Malkin, J.N., 1996. The effect of the potential of colloid titanium dioxide on fluorescence quenching. *J. Photochem. Photobiol.A: Chem.*, 94,63.
- Sikurova, L., Cunderlikova, B.,1997. pH dependence of merocyanine 540 absorption and fluorescence spectra. *Spectrochim. Acta Part A* 53, 293-297.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1992. *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing, Fort Worth.
- Song,A., Zhang, J., Zhang,M., Shen,T., Tang, J., 2000. Spectral properties and structure of fluorescein and its alkyl derivatives in micelles. *Colloids and Surfaces A*, 167,253-262.
- Sobhan, S., Dipankar, S., Partha, D., Kankan, B.,2002. Photoisomerization of merocyanine 540 in polymer-surfactant aggregate. *Proc. Indian Acad. Sci., Chem. Sci.*, 114, 83-91.
- Sobhan, S., Dipankar, S., Partha, D., Kankan, B.,2001. Fluorescence Anisotropy Decay in Polymer-Surfactant Aggregates. *J. Phys. Chem. A*, Vol.105, 7495-7500.
- Spano, F.C., 2000. Emission from aggregates of oligo-phenylene vinylenes:arecipe for superradiant H-aggregates. *Chem. Phys. Lett.*, 331, 7-13.

- Sturmer, D.W., Heseltire, D.W., in: James, T.H.(Ed), 1977. *The Theory of the Photogr. Process*, 4<sup>th</sup>. Edn., Machillan, New York
- Taguchi, T., Hirayama, S., Okamoto, M., 1994. New spectroscopic evidence for molecular aggregates of rhodamine 6G in aqueous solution at high pressure. *Chem.Phys.Lett.*,231, 561-568.
- Takahashi, D., Oda, H., Izumi, T., Hirohashi, R., 2005. Substituent effects on aggregation phenomena in aqueous solution of thiocarbocyanine dyes. *Dyes and Pigments* 66, 1-6.
- Turro, N. J., 1978. *Modern Molecular Photochemistry*. The Benjamin/Cummings Publishing Company. New York.
- Valeur, B., 2001. *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Valdes-Aguilera,O., Neskers,D.C., 1988. Rose Bengal Ethyl Ester Aggregation in Aqueous Solution. *J.Phys.Chem.*,92,4286-4289.
- Waggoner A., S., Grinvald, A., 1977. Mechanisms of rapid optical changes of potential sensitive dyes. *Acad Sci.* 30;303:217–241.
- Walmsley F., 1992. Aggregation in Dyes: A Spectrophotometric Study. *J.Chem.Edu.*,69 (7),583.
- Wannier, G.H., 1937. The structure of electronic excitation in insulating crystals. *Phys. Rev.*, 52, 191-197.
- Wheeler, J., Thomas,J.K., 1984. Photochemistry of the Uranyl Ion in Colloidal Silica Solution. *J.Phys.Chem.*,88,750-754.
- Woo K., Rafol S., Faurie J., P., 1986. Magnetotransport properties of p-type HgTe-CdTe superlattices. Department of Physics, Chicago, Illinois 60680
- Zareba, M., Niziolek M., Korytowski W., Girotti A. W., 2005. Merocyanine 540-sensitized photokilling of leukemia cells: Role of post-irradiation chain peroxidation of plasma membrane lipids as revealed by nitric oxide protection. *Biochem. et Biophys. Acta (BBA)*, 1722, 51.
- Zollinger H., 1987. *Color Chemistry*.

## ÖZGEÇMİŞ

05 Mart 1974 yılında Erzurum'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 1992 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 1996'da mezun oldu. 1996-2000 yılları arasında Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı.

1996 yılından beri Erzurum merkezde öğretmen olarak çalışmaktadır.