

**KOLLODİAL ORTAMDA KUMARİN-120'NİN
FLORESANS ENERJİ TRANSFERİNİN
İNCELENMESİ**

Murat ACAR

**Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Prof. Dr. Yavuz ONGANER
2007**

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KOLLODİAL ORTAMDA KUMARİN-120'NİN FLORESANS
ENERJİ TRANSFERİNİN İNCELENMESİ

Murat ACAR

KİMYA ANABİLİM DALI

ERZURUM

2007

Her hakkı saklıdır.

Prof.Dr. Yavuz ONGANER danışmanlığında, **Murat ACAR** tarafından hazırlanan bu çalışma ... / ... / tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan	: Prof. Dr. Yavuz ONGANER	İmza:
Üye	: Prof. Dr. Abdulhalik KARABULUT	İmza:
Üye	: Yrd.Doc. Dr. Mustafa ARIK	İmza:
Üye	:	İmza:

Yukarıdaki sonucu onaylarım

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

KOLLODİAL ORTAMDA KUMARİN-120'NİN FLORESANS ENERJİ TRANSFERİNİN İNCELENMESİ

Murat ACAR

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yavuz ONGANER

Brus eşitliğine göre ortalama partikül büyüklüğü ~ 4 ve ~ 8 nm olan kolloidal CdS nanopartikülleri ile Kumarin 120 arasındaki fotosensitizasyon çalışması absorpsiyon, floresans spektroskopisi, STM ve ESR spektroskopi tekniği ile incelendi. Artan CdS konsantrasyonu ile C120'nin floresans şiddetinin kuençleştiği gözlemlendi. Stern-Volmer eşitliği ile kuençleşmenin statik etkileşimlerden kaynaklandığı söylenebilir. C120'nin floresans şiddetindeki kuençleşme; elektron transferi ve floresans özelliği olmayan kompleks oluşumundan kaynaklanabilir. C120'nin singlet uyarılmış halinden yarıiletken CdS'ün iletkenlik bandına elektron transferi olmadığı ESR spektrumları ile belirlendi. Elektrostatik etkileşimlerden dolayı C120'nin yarıiletken CdS'ün yüzeyine adsorplandığı ve yüzey komplekslerinin oluştuğu (C120⁺CdS), Kamat grafikleri ile gösterilmiştir. Bu durum C120'nin floresans yaşam ömürleri ile de açıkça gösterilmektedir. Sulu ortamda C120 single eksponansiyel durulma gösterirken CdS katıldığında biekspanansiyel durulma göstermiştir. Bu da çözelti içerisinde iki bileşenin olduğunu gösterir. Bu bileşenler yarıiletken CdS üzerine adsorplanmış ve serbest haldeki C120 molekülleridir.

2007, 63 sayfa

Anahtar Kelimeler: CdS, Kumarin 120, partikül boyutu, Stern-Volmer, floresans kuençleşme, adsorpsiyon, elektron transferi, floresans ömrü

ABSTRACT

Master Thesis

INVESTIGATING THE FLUORESCENCE ENERGY TRANSFER OF COUMARIN 120 IN THE COLLOIDAL MEDIA

Murat ACAR

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

Supervisor: Prof. Dr. Yavuz ONGANER

Photosensitization between Coumarin 120 and colloidal CdS nanoparticles that have ~4 and ~8 nm average particle size according to Brus equation, was investigated by means of fluorescence spectroscopy, STM and ESR spectroscopy. It was observed that fluorescence intensity of C120 quenched with increasing CdS concentration. It can be said according to Stern-Volmer equation that quenching results from static interactions. Quenching of C120's fluorescence intensity might result from the formation of a complex that doesn't have either electron transfer or fluorescence features. It was determined by ESR spectra that there is no electron transfer to the conductivity band of CdS semiconductor from stimulated C120. Also it was demonstrated with Kamat plots that C120 adsorbs to the surface of CdS semiconductor and surface complexes are formed (C120⁺CdS) because of electrostatic interactions. This situation also showed clearly with the fluorescence lifetime of C120. And this demonstrates that there are two components in the solution. These components are free C120 molecules and C120 molecules adsorbed to CdS.

2007, 63 pages

Keywords: CdS, Coumarin 120, particle size, Stern-Volmer, fluorescence quenching, adsorption, electron transfer, fluorescence lifetime

TEŞEKKÜR

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

Başta tezimin tümünde büyük bir emeği bulunan danışmanım, değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER olmak üzere,

Çalışmalarında, bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ARIK, Sayın Yrd. Doç. Dr. Duygu EKİNCİ ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU'na,

ESR ölçümlerinde yardımlarını esirgemeyen Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Bekir AKTAŞ ve Sayın Arş. Gör. A. Cemil BAŞARAN'a,

Başta Sayın Arş. Gör. Kadem MERAL olmak üzere Fizikokimya araştırma grubunda çalışmakta olan tüm arkadaşlarıma ve Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Hasan SEÇEN başta olmak üzere Kimya bölümündeki tüm saygıdeğer hocalarıma ve arkadaşlarıma,

Maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme,

Teşekkürü bir borç bilirim.

Murat ACAR

Ağustos, 2007

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	17
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	26
3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	26
3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar.....	26
3.3 Numunelerin Hazırlanması.....	26
3.4 Yöntemler.....	27
3.4.1 Floresans ve Absorpsiyon Spektrumlarının Alınması.....	27
3.4.2 Floresans ömrü ölçümleri.....	27
3.4.3 Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) Ölçümleri.....	30
3.4.4 Elektron Spin Rezonans (ESR) Ölçümleri.....	32
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	36
4.1 Kolloidal CdS yarıiletkeni ve kumarin120 (C120)'nin karakterizasyonu	36
4.2 CdS tarafından C120'nin floresans şiddetinin kuençleşmesi.....	41
4.3 Floresans yaşam ömürlerinin ölçümü.....	57
5. SONUÇ.....	60
KAYNAKLAR.....	62
ÖZGEÇMİŞ.....	64

SİMGELER DİZİNİ

I'_f	Adsorplanan C120 moleküllerinin floresans şiddeti
I_f^0	Adsorplanmayan C120'nin floresans şiddeti
$I_{f(obsd)}$	Gözlenen floresans şiddeti
ϵ	Molar absorpsiyon katsayısı
α	Absorpsiyon katsayısı
α	CdS ile C151 arasındaki birleşme derecesi
[Q]	Kuençır konsantrasyonu
ΔH	Sistemin entalpi değişimi
ΔS	Sistemin entropi değişimi
A	Etkin kütleyle ilişkili bir sabit
B_0	Dış manyetik alanın kuvveti
C	İletkenlerin bileşimine bağlı bir sabit
d	Uçtaki en alt atom ile numunedeki en yüksek atom arasındaki uzaklık
e	Elektronun yükü
E_g	Band aralığı (bandgap) enerjisi
g_e	Gyromagnetik oran olarak bilinen bu değer elektronun manyetik dipol momentinin açısal momente oranıdır
h	Planck sabiti
H_0	Manyetik alanın değeri
I	Kuençırın olduğu durumdaki floresans şiddeti
I_0	Kuençırın olmadığı durumdaki floresans şiddeti
K_{app}	Gözlenen denge sabiti
K_{SV}	Stern-Volmer kuençleşme sabiti
k_{ET}	Elektron transferinin hız sabiti
k_F	Floresans hız sabiti
k_{IC}	İç dönüşüm olayının hız sabiti
k_{ISC}	Sistemler arası geçiş olayının hız sabiti
k_n	n tane deaktivasyon prosesinin hız sabitleri

k_p	Fosforesans hız sabiti
k_q	Bimoleküler kuençleşme hız sabiti
k_r	Radyasyonlu geçişler için hız sabiti
K_D	Stern-Volmer dinamik kuençleşme hız sabiti
K_S	Stern-Volmer statik kuençleşme hız sabiti
k_{ST}	Singlet triplet geçişinin hız sabiti
k_{TS}	Triplet singlet geçişinin hız sabiti
m_0	Elektronun kütlesi
m_e	Elektronun etkin kütlesi
m_h	Boşluğun etkin kütlesi
nm	Nanometre
R	Gaz sabiti
R	Partikül yarıçapı
S_0	Singlet temel hal
S_1	Singlet uyarılmış hal
T	Sıcak (K)
T_1	Triplet uyarılmış hal
V	İletkenler arasındaki (bias) potansiyel farkı
ΔE	Zeeman enerjisi
ϵ_0	Boşluğun dielektrik sabiti
ϵ_{CdS}	CdS'ün dielektrik sabiti
λ	Dalga boyu
μ_B	Bohr magnetonu
ν	Frekans
τ_0	Kuençırım olmadığı durumdaki floresans yaşam ömrü
τ_f	Floresans yaşam ömrü

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Elektromanyetik radyasyonun dalga hareketi.....	1
Şekil 1.2. Jablonski Diyagramı.....	2
Şekil 1.3. Monomoleküler ve bimoleküler deaktivasyon prosesleri.....	6
Şekil 1.4. Statik kuençleşmenin gösterimi.....	8
Şekil 1.5. Dinamik ve statik kuençleşmenin sıcaklık artışıyla Stern-Volmer denklemine göre çizilen temsili grafikleri.....	9
Şekil 1.6. Artan kuençır konsantrasyonu ile floresans ömrüyle floresans şiddetinin ilişkisi.....	10
Şekil 1.7. Aynı tür floroforun statik ve dinamik kuençleşmesi.....	11
Şekil 1.8. Yarıiletken tipleri.....	12
Şekil 1.9. Katılarda bandların oluşumu.....	13
Şekil 1.10. Bohr çapına sahip kolloidal CdSe'ün ultraviyole ışık altındaki görünüşleri.....	14
Şekil 1.11. Kumarin molekülünün yapısı.....	15
Şekil 3.1. Stroboskopik tekniğin şematik gösterimi	28
Şekil 3.2. Dedektörün veri kaydetmesinin şematik gösterimi	29
Şekil 3.3. (a) Piroolitik karbon numunesini x yönünde tarayan bir STM ucunun şematik görünüşü.(b) Numune yüzeyinin ayrıntılı haritası.....	31
Şekil 3.4. Manyetik alan içerisindeki elektronun manyetik momentumunun temsili gösterimi.....	33
Şekil 3.5. ESR spektrumlarının temsili gösterimi.....	34
Şekil 4.1.1. Partikül büyüklükleri ~ 4 nm ve ~ 8 nm olan CdS'ün absorpsiyon spektrumları	36
Şekil 4.1.2. Farklı partikül büyüklüğüne ait CdS'ün absorpsiyon açıları.....	38
Şekil 4.1.3. CdS'ün farklı partikül boyutu için $(Ah\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiği.....	39
Şekil 4.1.4. Au (111) substratı üzerindeki kolloidal yarıiletken CdS nanopartiküllerinin STM görüntüleri.....	40
Şekil 4.1.5. C120'nin normalize edilmiş absorpsiyon ve emisyon spektrumları.....	41

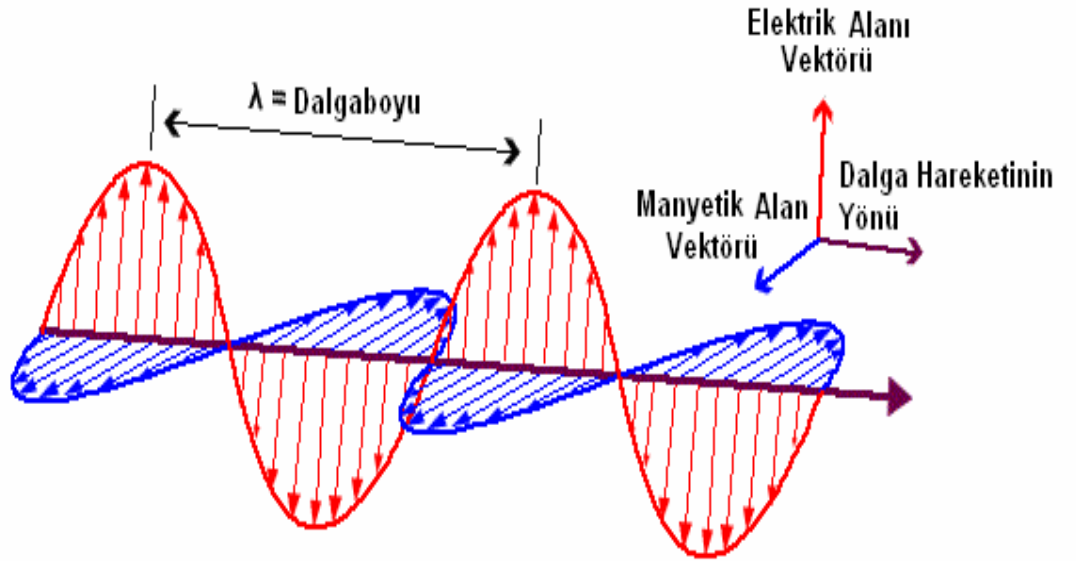
Şekil 4.2.1. Partikül büyüklüğü ~4 nm olan CdS'ün farklı konsantrasyonlarında, 25 ⁰ C'de su ortamındaki C120'nin (1,0x10 ⁻⁶ M) floresans spektrumu.....	42
Şekil 4.2.2 Partikül büyüklüğü ~8 nm olan CdS'ün farklı konsantrasyonlarında, 25 ⁰ C'de su ortamındaki C120'nin (1,0x10 ⁻⁶ M) floresans spektrumu.....	43
Şekil 4.2.3 Su ortamında C120'nin artan CdS(~4 nm) konsantrasyonuna karşı çizilen Stern-Volmer grafiği.....	45
Şekil 4.2.4 Su ortamında C120'nin artan CdS (~8 nm) konsantrasyonuna karşı çizilen Stern-Volmer grafiği.....	45
Şekil 4.2.5 Sıcaklığa karşı çizilen Stern-Volmer grafiği.....	48
Şekil 4.2.6 C120'nin floresans şiddetinin kuençleşmesi için Stern-Volmer Grafiği.....	50
Şekil 4.2.7 C120'nin floresans şiddetinin kuençleşmesi için Stern-Volmer Grafiği.....	50
Şekil 4.2.8 (a) 6,0x10 ⁻³ M kolloidal CdS(~4 nm)/Su çözeltisi içerisinde 1,0x10 ⁻⁶ M C120 (b) 6,0x10 ⁻³ M kolloidal CdS(~4 nm)/Su çözeltisi (c) 1,0x10 ⁻⁶ M C120 örneklerinin ESR spektrumları.....	52
Şekil 4.2. 9 (a) 4,0x10 ⁻³ M kolloidal CdS(~8 nm)/Su çözeltisi içerisinde 1,0x10 ⁻⁶ M C120 (b) 4,0x10 ⁻³ M kolloidal CdS(~8 nm)/Su çözeltisi (c) 1,0x10 ⁻⁶ M C120 örneklerinin ESR spektrumları.....	52
Şekil 4.2.10 Kolloidal CdS konsantrasyonuna karşılık C120'nin 1/(I ₀ -I) ile ilişkisi....	55
Şekil 4.2.11 Kolloidal CdS yarıiletkeni ile C120 etkileşimi için van't Hoff grafiği.....	57
Şekil 4.3.2. Partikül büyüklüğü ~4 nm olan CdS için C120'nin Floresans ömrü	58
Şekil 4.3.1. Partikül büyüklüğü ~8 nm olan CdS için C120'nin Floresans ömrü.....	59

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.2.1. Partikül boyutuna ~4 nm olan kuençır konsantrasyonuna karşı C120'nin floresans şiddeti.....	44
Çizelge 4.2.2. Partikül boyutuna ~8 nm olan kuençır konsantrasyonuna karşı C120'nin floresans şiddeti.....	44
Çizelge 4.2.3. 5 ⁰ C'de kuençır konsantrasyonuna karşı C120'nin floresans şiddeti.....	46
Çizelge 4.2.4. 15 ⁰ C'de kuençır konsantrasyonuna karşı C120'nin floresans şiddeti.....	46
Çizelge 4.2.5. 25 ⁰ C'de kuençır konsantrasyonuna karşı C120'nin floresans şiddeti.....	47
Çizelge 4.2.6. 35 ⁰ C'de kuençır konsantrasyonuna karşı C120'nin floresans şiddeti.....	47
Çizelge 4.2.7. 45 ⁰ C'de kuençır konsantrasyonuna karşı C120'nin floresans şiddeti.....	47
Çizelge 4.2.8. 60 ⁰ C'de kuençır konsantrasyonuna karşı C120'nin floresans şiddeti.....	48
Çizelge 4.2.9. C120'nin CdS partikülleri (~4 nm) ile statik-dinamik kuençleşmesi.....	49
Çizelge 4.2.10. C120'nin CdS partikülleri (~8 nm) ile statik-dinamik kuençleşmesi.....	49
Çizelge 4.2.11. Partikül boyutu ~4 nm olan CdS için Kamat denkleminin verileri.....	54
Çizelge 4.2.12. Partikül boyutu ~8 nm olan CdS için Kamat denkleminin verileri.....	54
Çizelge 4.2.13. Denge sabiti K_{app} 'nin sıcaklıkla değişim.....	56
Çizelge 4.3.1. Partikül büyüklüğü ~4 ve ~8 nm olan kolloidal CdS ortamındaki C120'nin floresans ömrü.....	58

1.GİRİŞ

Görünür bölge boyar maddeleri kullanılarak, sabit büyüklükte bandgap enerjisine sahip yarıiletkenlerin fotosensitizasyonu, son yıllarda aktif bir araştırma konusu olmuştur. Bu araştırma konusunun temelinde, elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşimi vardır. Bunun için ışığın yapısının bilinmesi gerekir. Işık, dalga özelliği gösteren bir birine dik iki sinüzoidal alan vektöründen oluşur. Bunlar elektrik ve manyetik alan vektörleridir (Şekil 1.1). Ayrıca Planck'ın siyah cisim ışıması olayı ve daha sonra Einstein'ın fotoelektrik olayı ışığın tanecik (foton) özellikli olduğunu da ispatlamıştır. Bu da bize ışığın çift tabiatlı olduğunu gösterir.



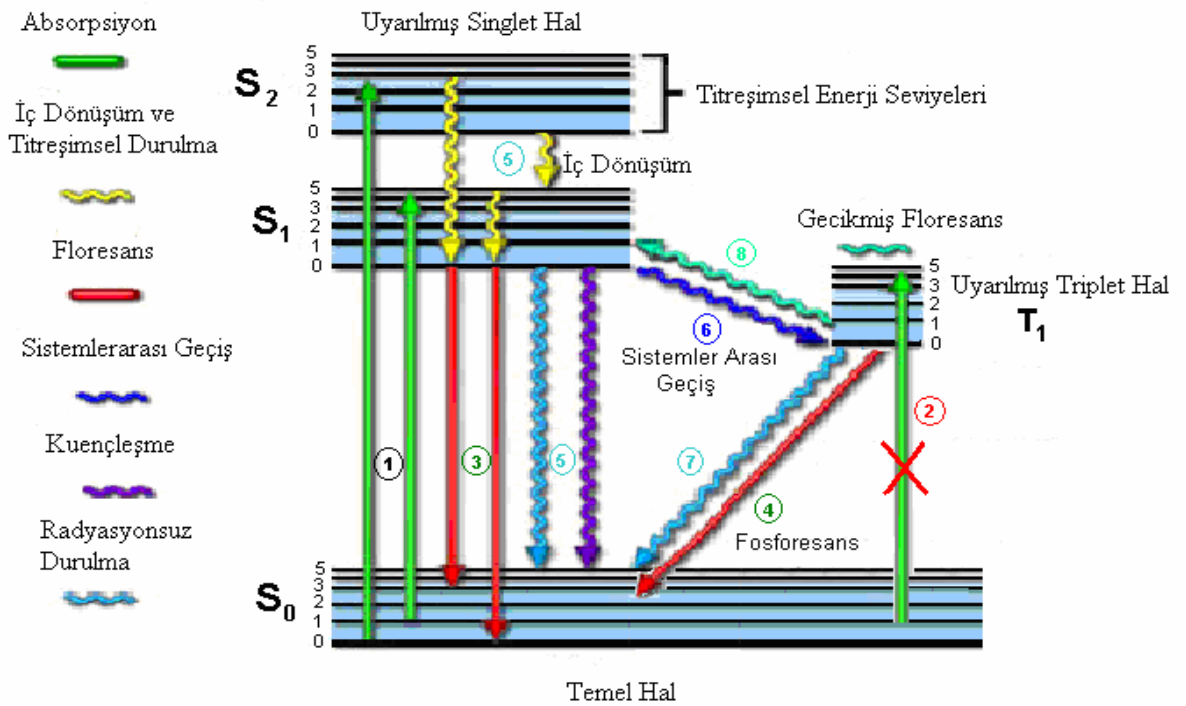
Şekil 1.1. Elektromanyetik radyasyonun dalga hareketi

Elektromanyetik radyasyonun molekülle etkileşebilmesi için elektromanyetik radyasyonun elektrik alan vektörü ile molekülün dipol moment vektörünün örtüşmesi

gerekir. Bu etkileşim sonucunda bir absorpsiyon olayı gerçekleşir. Absorpsiyon, molekülün temel elektronik enerji seviyesinde bulunan valans elektronlarının, enerjisi temel hale göre daha yüksek olan uyarılmış elektronik enerji seviyesine transfer olması olayıdır.

Fotofiziksel prosesler, uyarılmış haller arasında veya temel hal ile uyarılmış haller arasında gerçekleşen elektron transferleri olarak tanımlanır. Önemli fotofiziksel prosesler; radyasyonlu ve radyasyonsuz prosesler olmak üzere iki grup altında incelenir.

Absorpsiyon sonucu uyarılmış hale geçen molekülün fotofiziksel deaktivasyon prosesleri Jablonski diyagramı (Şekil 1.2) ile gösterilebilir.



Şekil 1.2. Jablonski Diyagramı

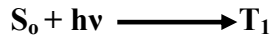
Buna göre yaygın olarak karşılaşılan fotofiziksel radyasyonlu prosesler sırasıyla şöyle açıklanabilir;

1-) Singlet-singlet absorpsiyonu: Singlet temel halden singlet uyarılmış hale geçiştir. Bu geçiş spektroskopik olarak müsaade edilen bir elektronik geçiş olup aşağıdaki denklem ile ifade edilir.



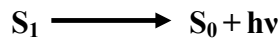
Deneysel olarak $\varepsilon(S_0 \rightarrow S_1)$ şeklinde karakterize edilmektedir. Burada ε , molar absorpsiyon katsayısı olup, bu geçişin gücü hakkında fikir vermesi bakımından önemlidir. Singlet-Singlet absorpsiyonu 10^{-15} saniyelik bir zamanda gerçekleşir.

2-) Singlet-Triplet Absorpsiyonu: Sistemin singlet temel halden uyarılmış triplet hale geçişidir. Bu geçişin gerçekleşmesi için elektronun spin değiştirmesi gerektiğinden spektroskopik olarak yasaklı bir geçiştir. Gerçekleşme ihtimali çok azdır ve aşağıdaki denklem ile ifade edilir.



Deneysel olarak $\varepsilon(S_0 \rightarrow T_1)$ şeklinde karakterize edilmektedir. Sistemler çoğunlukla triplet uyarılmış hale singlet uyarılmış haller üzerinden geçiş yapabilirler.

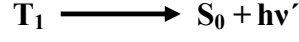
3-) Floresans: Bu basamak müsaade edilen singlet-singlet emisyonudur. Singlet uyarılmış (S_1) halden singlet temel (S_0) hale geçiştir. Floresans olayı ışımali bir elektronik transfer olup aşağıdaki denklem ile ifade edilir.



Floresans olayı yaklaşık olarak 10^{-8} saniyelik bir zamanda gerçekleşir. Bu ışımali geçişin hız sabiti ise k_F şeklinde verilir.

4-) Fosforesans: Yasaklanmış Triplet-Singlet emisyon basamağıdır. Burada sistem triplet uyarılmış (T_1) halden singlet temel hale (S_0) geçerken elektron spin değiştirebilir. Bu nedenle elektron spinini bakımından yasaklanmış geçiş olarak ifade edilmektedir. Bu

geçiş de ışımali bir geçiş olduğundan fosforesans olarak adlandırılır. Fosforesans olayı aşağıdaki denklem ile ifade edilir.



Bu geçiş müsaadesiz olduğundan diğer fotofiziksel proseslere göre daha uzun zaman biriminde gerçekleşir. Bu zaman birimi 10^{-4} ile 1 saniyelik zaman aralığındadır ve hız sabiti k_p ile verilir.

Bunlara ilaveten yaygın olarak karşılaşılan radyasyonsuz fotofiziksel prosesler ise;

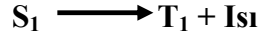
5-) İç dönüşüm (Internal conversion): Işımasız olarak gerçekleşen proses genellikle uyarılmış enerji seviyeleri ($S_2 \longrightarrow S_1$) arasında gerçekleşir. Bazen de moleküler sistem en düşük uyarılmış enerji seviyesinden (S_1) temel hale (S_0) ışımali olarak geçebilir. İç dönüşüm olayı aşağıdaki denklem ile ifade edilir.



Denklemden de anlaşılacağı gibi uyarılmış bir molekül temel hale geçerken, sahip olduğu enerjiyi moleküler çarpışmalarla çevresine ısı olarak transfer eder. Fakat bu şekildeki bir enerji transferinin sistemde büyük bir oranda sıcaklık artışına neden olmaz, sadece moleküllerin kinetik enerjilerinde bir artışa neden olur. İç dönüşüm olayı genellikle 10^{-12} saniyelik bir zamanda gerçekleşir ve hız sabiti k_{IC} ile temsil edilir. İç dönüşüm olayı izomerleşme özelliği olan veya rezonans halleri bulunan bileşiklerde rastlanılan bir olaydır.

6-) Sistemler arası geçiş (Intersystem crossing): Işımasız olarak gerçekleşen bu proses yasaklanmış bir elektronik geçiştir. Çünkü moleküler sistem, singlet uyarılmış halden (S_1) triplet uyarılmış hale (T_1) geçerken, spin değişimi gerçekleştirmektedir. Bu olayın gerçekleşmesinde moleküler yapının etkisi büyüktür. Bunun yanında molekülde bulunan ağır metaller de triplet hale geçişi kolaylaştırır. Özellikle ağır metallerin ligant

halde bulunduğu inorganik bileşiklerde bu geçişler ($S_1 \longrightarrow T_1$) oldukça yaygındır. Bu olay aşağıdaki denklem ile ifade edilir.



Bu denklemin hız sabiti k_{ST} veya k_{ISC} şeklinde gösterilir.

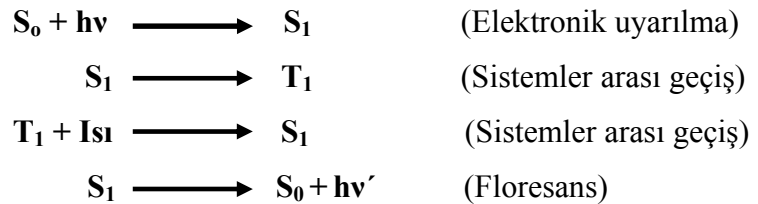
7-) Bir diğer sistemler arası geçiş olayı ise Triplet uyarılmış halden (T_1) singlet temel hale (S_0) olan geçiştir. Bu olay aşağıdaki denklem ile ifade edilir.



Denklemin hız sabiti k_{TS} veya $k_{ICS'}$ şeklindedir. Bu basamağın gerçekleşme ihtimaliyeti diğer ($S_1 \longrightarrow T_1$) basamağa kıyasla çok daha düşüktür. Bu basamakta moleküller çoğunlukla ışımalı bir geçişle (fosforesans) temel hale dönerler.

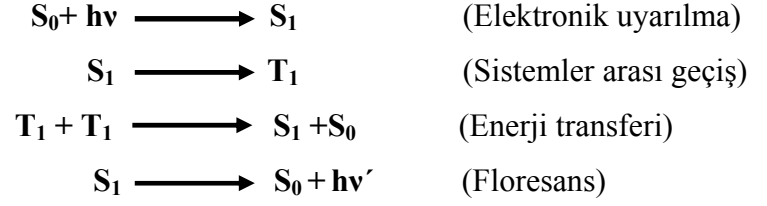
8-) Gecikmiş Floresans: Gecikmiş floresans normal floresansa göre daha uzun zamanda meydana gelir ve oluşum şekline göre ikiye ayrılır.

E-Türü Gecikmiş Floresans: Single temel halde (S_0) bulunan molekül, elektromanyetik radyasyonla uyarılarak singlet uyarılmış hale (S_1) geçer ve buradan sistemler arası geçişle triplet uyarılmış hal (T_1) oluşur. Bu anda sistemin sıcaklığı artırılarak T_1 'deki molekül tekrar S_1 'e geri dönebilir. Neticede molekül S_1 'den singlet temel hale (S_0) ışımalı bir geçiş yaparsa bu bir E-Türü gecikmiş floresans olayı olarak adlandırılır. Bu prosesin gerçekleşme basamakları aşağıdaki denklemlerle gösterilebilir.

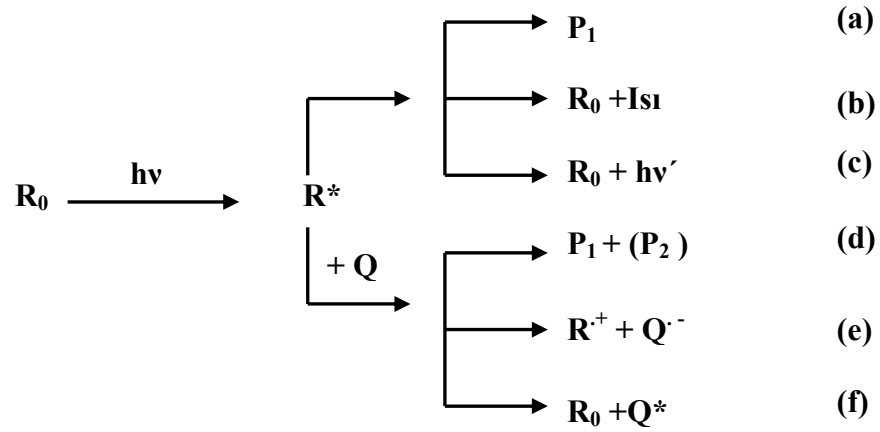


P-Türü Gecikmiş Floresans: Bu tip floresans da ise singlet uyarılmış hal (S_1) oluştuktan sonra sistemler arası geçişle molekül triplet uyarılmış hale (T_1) dönüşür. Triplet

uyarılmış haldeki moleküllerin birbiriyle etkileşmelerinde bir enerji transferi gerçekleştiğinde moleküllerden biri, singlet temel hale geçerken, enerjiyi absorplayan molekül T_1 ' den singlet uyarılmış hale geçiş yapıp buradan da singlet temel hale ışımalı bir geçiş yaparsa, bu olaya da P-Türü gecikmiş floresans adı verilir. Bu olayın gerçekleşme basamakları denklemlerle şu şekilde gösterilebilir.



Elektronik olarak uyarılmış bir molekülün deaktivasyon prosesleri monomoleküler (molekül içi hareketler) ve bimoleküler (moleküller arası etkileşimler) olmak üzere ikiye ayrılır, bu prosesler fotofiziksel ve fotokimyasal olarak gerçekleşir. Temel elektronik yapıda R_0 halinde gösterilen bir molekülün monomoleküler ve bimoleküler deaktivasyon prosesleri Şekil 1.3'teki gibi gruplandırılabilir.



Şekil 1.3 Monomoleküler ve bimoleküler deaktivasyon prosesleri

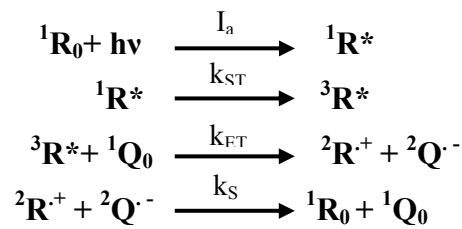
Monomoleküler deaktivasyon proseslerinde ortamda tek tür molekül bulunurken bimoleküler deaktivasyon proseslerinde uyarılacak molekülün (florofor) dışında farklı bir molekül de (kuençır) bulunmaktadır.

Şekil 1.3’de görüldüğü gibi ilk üç proses monomoleküler deaktivasyon prosesleridir. (a) uyarılmış molekül R^* , fotokimyasal bir reaksiyonla yeni bir ürüne dönüşebilir. (b) ve (c) prosesleri, fotofiziksel proses olup daha önceden geniş bir şekilde bahsedilmişti. (b) prosesinde moleküler sistem R_0 haline dönüştüğünde radyasyonsuz bir geçiş gerçekleştirirken, (c) de ise radyasyonlu bir geçiş yaparak temel hale dönmektedir.

Bu basamaklardan hangisinin daha etkin olabileceğini anlamak için her bir basamağın hız sabitlerinin belirlenmesi veya potansiyel enerji yüzey diyagramlarının bilinmesi gerekir.

Şekil 1.3’deki son üç proses ise bimoleküler deaktivasyon prosesleridir. (d) prosesinde florofor ile kuençırın etkileşmesiyle yeni bir ürün veya ürünler oluşabilir. (e) prosesinde uyarılmış haldeki R^* molekülü ortamda bulunan Q molekülüne elektron transfer ederek radikalik katyon ($R^{\cdot+}$) ve radikalik anyon ($Q^{\cdot-}$) hallerin oluşmasına sebep olabilir.

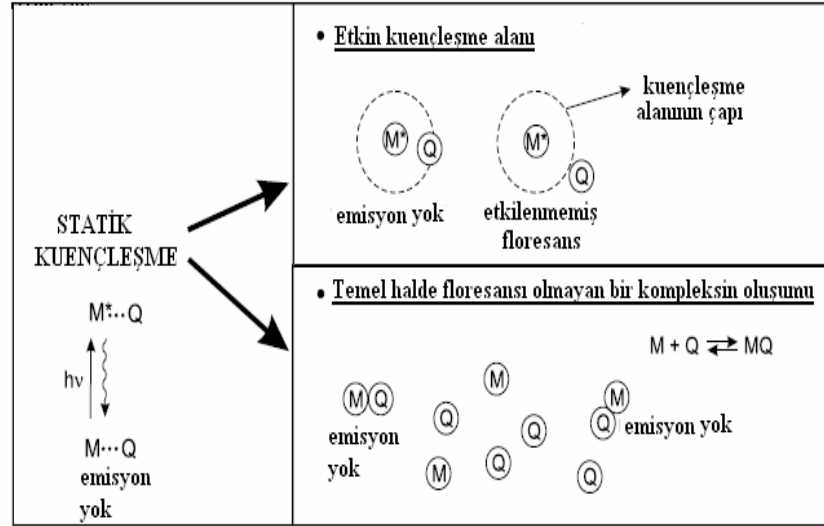
Bimoleküler elektron transferi fotokimyasal bakımdan incelenirse; (e) prosesinin triplet haller üzerinden gerçekleştiği anlaşılmaktadır. (e) prosesi için önerilecek mekanizma aşağıdaki gibidir.



Deaktivasyon proseslerinin son prosesi (f) de, uyarılmış molekülden (R^*) temel halde bulunan kuençıra (Q) elektronik uyarılma enerjisini ışımasız bir şekilde transfer etmesi söz konusudur. Bu basamakta R^* ışımasız bir şekilde temel hale (R_0) dönerken, temel haldeki kuençır uyarılmış hale (Q^*) geçer. Bu gerçekleşen enerji transferi olayına kuençleşme (söndürme) veya sensitizasyon denir.

Floresans kuençleşme reaksiyonları ilk olarak 1960'ın sonları ile 1970'in başları arasında biyokimyasal problemler için uygulandı ve o zamandan beri proteinler, membranlar ve diğer makromoleküler topluluklar için çok değerli araştırma konusu oldu (Lakowicz 2003).

Floresans kuençleşme olayının gerçekleşebilmesi için uyarılmış molekül (R^*) ile kuençırın (Q) birbirleriyle etkileşmeleri gerekir. Dinamik kuençleşme durumunda, kuençır floroforun uyarılmış halinin yaşam süresi içerisinde florofora difüzlenmesi gerekir. Bu şartlarda florofor uyarılma enerjisini kuençır'a transfer ederek temel hale geri döner. Bu olaya dinamik kuençleşme denir. Statik kuençleşme durumunda, kuençır ile florofor arasında floresans özelliği olmayan bir kompleksin oluşması gerekir. Statik kuençleşmede oluşan kompleks iki şekilde oluşur. Birincisi; temel haldeki bileşiklerin oluşturduğu emisyonu olmayan kompleks, ikincisi; uyarılmış molekülün etkin kuençleşme alanına giren kuençır ile emisyonu olmayan bir kompleksin oluşturmasıdır.



Şekil 1.4. Statik kuençleşmenin gösterimi

Floresans kuençleşme olayı Stern- Volmer eşitliği ile incelenmektedir (Lakowicz 1986).

$$I_0 / I = 1 + k_q \tau_0 [Q] = 1 + K_{SV} [Q] \quad (1.1.)$$

I_0 ; Kuençirinin olmadığı durumdaki floresans şiddeti

I ; Kuençirinin olduğu durumdaki floresans şiddeti

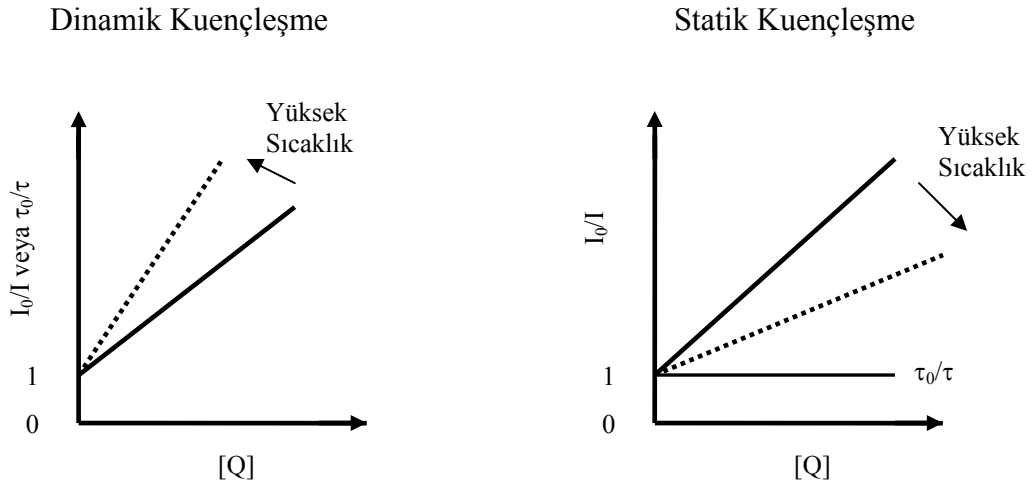
k_q ; Bimoleküler kuençleşme sabiti

τ_0 ; Kuençirinin olmadığı durumdaki floresans ömrü

$[Q]$; Kuençirinin konsantrasyonu

$K_{SV} = k_q \tau_0$; Stern- Volmer kuençleşme sabiti

Statik ve dinamik kuençleşme, sistemin farklı sıcaklık, viskozite ve özellikle yaşam ömürleri ölçümlerine bağlı olarak ayırt edilebilir. Dinamik kuençleşme difüzyona bağlıdır. Sıcaklık artışıyla difüzyon katsayısı artacağından, bimoleküler kuençleşme sabitlerinin artan sıcaklıkla artması beklenir. Aksine statik kuençleşmede sıcaklık artışıyla kompleksin stabilitesi azalacağından statik kuençleşme sabiti değerinin azalacağı beklenir.



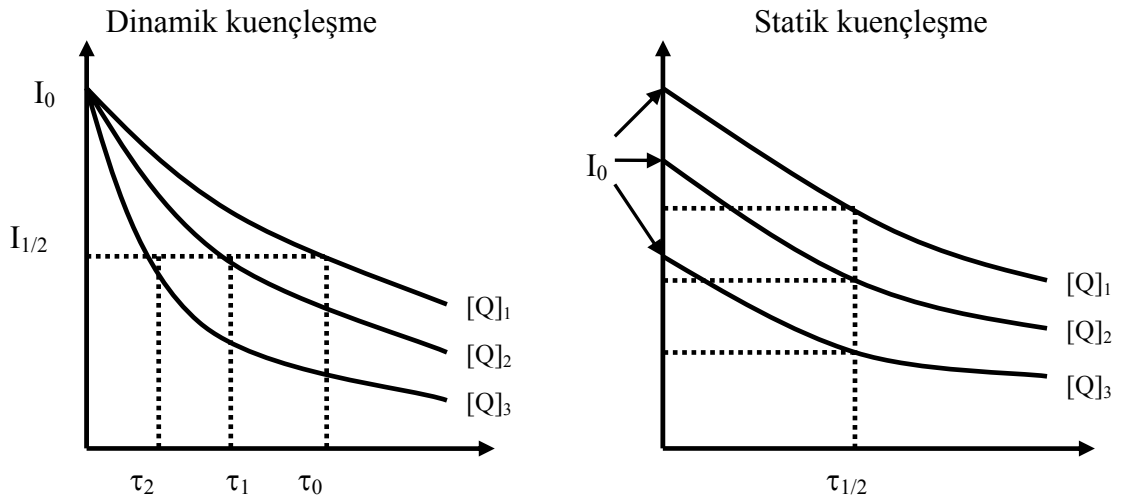
Şekil 1.5. Dinamik ve statik kuençleşmenin sıcaklık artışıyla Stern-Volmer denkleminde temsil edilen grafikleri

Statik ve dinamik kuençleşmeyi ayırt etmenin bir başka yolu florofor absorpsiyon spektrumunun değişiminin incelenmesidir. Dinamik kuençleşme sadece floroforun uyarılmış hallerini etkiler. Bu nedenle floroforun absorpsiyon spektrumunda değişme

beklenmez. Buna karşılık statik kuençleşmede temel halde kompleks oluşumunda ise floroforun absorpsiyon spektrumunda sık sık düzensizlikler gözlenir.

Statik ve dinamik kuençleşmeyi ayırt etmede en etkili metot floresans ömrü ölçümleridir. Kompleksleşmiş florofor, floresans özelliği taşımaz ve gözlenen floresans sadece kompleks oluşturmamış florofordan kaynaklanır. Bu durumda yaşam ömrü τ_0 'dır. Statik kuençleşmede $\tau_0 / \tau = 1$ iken dinamik kuençleşmede $\tau_0 / \tau = I_0 / I$ 'dir.

Bir başka biçimde ifade edilecek olursa Statik kuençleşmede floresans ömrü sabit kalırken başlangıç emisyon şiddeti azalır. Bununla birlikte Dinamik kuençleşmede kuençir konsantrasyonu artışı ile başlangıç emisyon şiddeti sabit kalırken floresans ömürleri azalır (Suppan 1994).



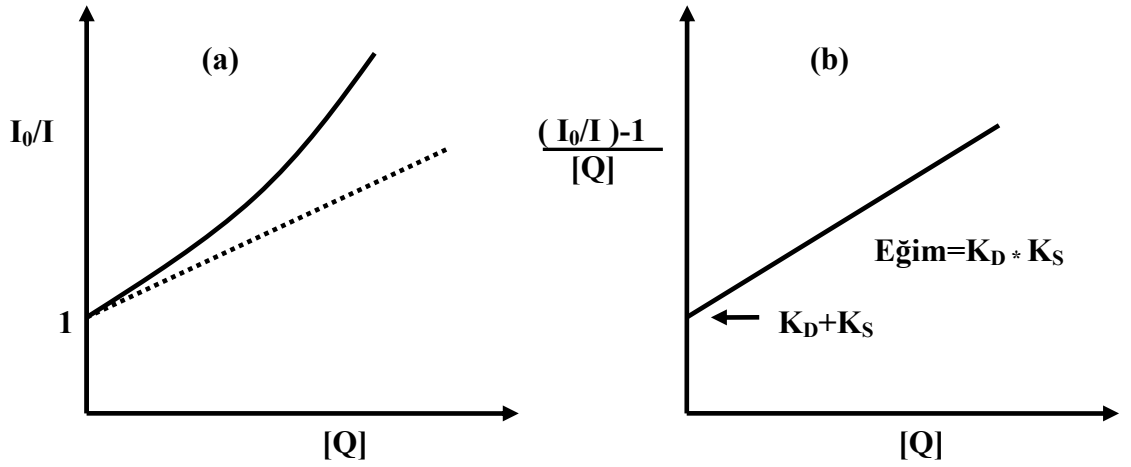
Şekil 1.6. Artan kuençir konsantrasyonuyla floresans ömrüyle floresans şiddetinin ilişkisi

Bazı floroforlar, kuençir ile hem çarpışma hem de kompleks oluşturarak kuençleşme gerçekleştirebilir. Bu gibi durumda Stern-Volmer eğrisinin karakteristik özelliği y eksenini boyunca yukarıya doğru içbükey bir eğri oluşturur (Şekil 1.7.a). Aynı florofor için oluşan dinamik ve statik kuençleşme denklemleri aşağıdaki gibi düzenlenmiştir (Lakowicz 1986).

$$I_0 / I = (1 + K_D [Q])(1 + K_S [Q]) \quad (1.2)$$

veya

$$I_0 / I = 1 + (K_D + K_S)[Q] + K_D K_S [Q]^2 \quad (1.3)$$



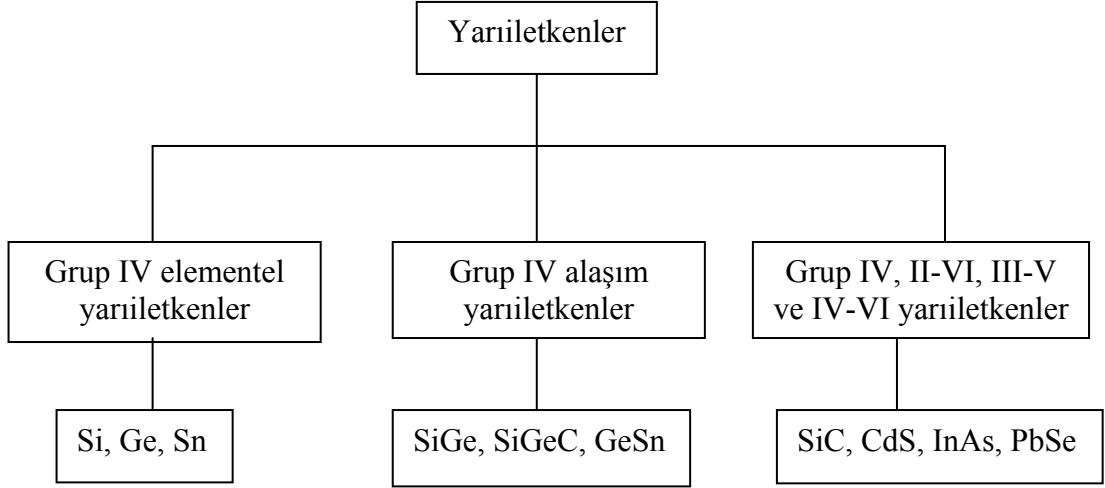
Şekil 1.7. Aynı tür floroforun statik ve dinamik kuençleşmesi

Statik ve dinamik kuençleşmenin bir arada bulunduğu Stern-Volmer denkleminde (denklem 1.3) $[(I_0/I)-1]/[Q]$ karşı kuençır konsantrasyonu $[Q]$ grafiği Şekil 1.7.b de verilmiştir. Bu grafikteki eğrinin lineer olması bize dinamik ve statik kuençleşmenin bir arada olduğunu gösterir.

Çalışmamızda sulu ortamda Kumarin 120 bileşiği ile yarıiletken kolloidal CdS arasındaki kuençleşme olayı incelendi. Bu çalışmada kullandığımız bileşiklerden bahsetmekte yarar vardır.

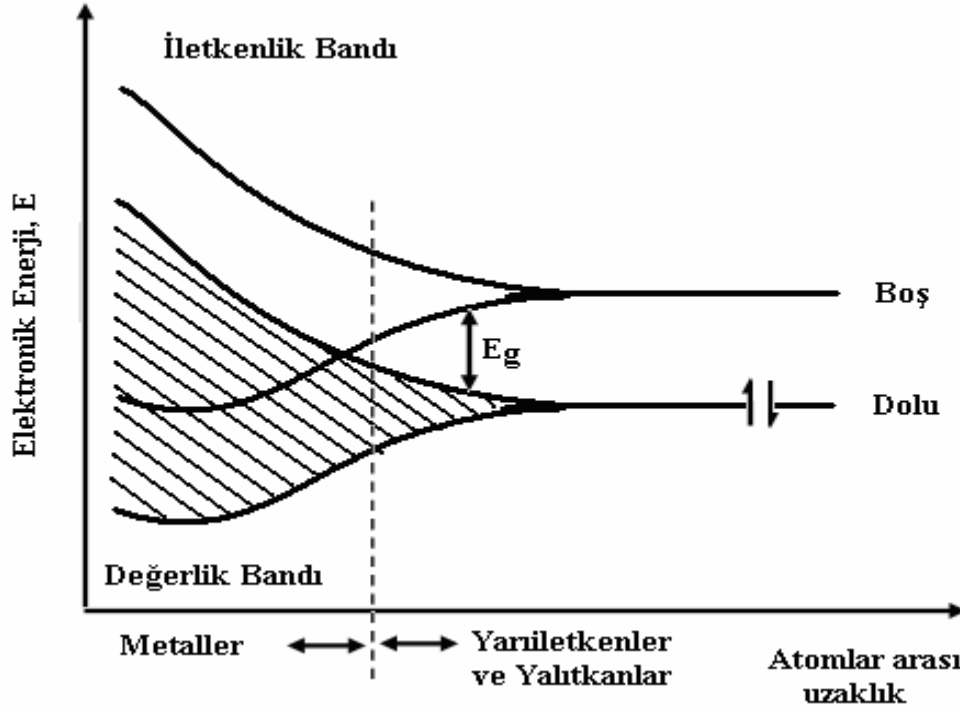
Kullandığımız kolloidal CdS yarıiletken maddedir. Elementlerin iletkenlikleri incelendiğinde, ilk bakışta metallerin iletken ve ametallerin yalıtkan olduğu görülür. Ancak, metallerle ametaller arasında kesin bir sınır yoktur. Arada her iki özelliği göstermeye yatkın elementler vardır. Bunlara yarıiletken madde denir (Şekil 1.8).

Yarıiletken maddeleri metallere ayıran en belirgin özellik, iletkenliklerinin sıcaklıkla değişimidir. Metallerin iletkenlikleri sıcaklıkla azalırken, yarıiletkenlerinki artar.



Şekil 1.8. Yarıiletken tipleri

Elektriksel iletkenliğin sağlanabilmesi için dolu olan değerlik bandı (valans band) ile boş olan iletkenlik bandı bitişik olmalıdır. Bu bandlar arasındaki enerji aralığının çok fazla olması halinde yalıtkan olur. Yarıiletken materyallerde ise, boş ve dolu bandlar arasındaki enerji aralığı nispeten azdır ve termal enerjiyle uyarılan elektronların değerlik bandından iletkenlik bandına geçmesi ile iletkenlik sağlanır. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasındaki enerji farkı bandgap enerjisi, E_g enerji aralığı olarak adlandırılır (Şekil 1.9).



Şekil 1.9. Katılarda bandların oluşumu

Genel olarak bir koloidal yarıiletkenin optiksel band aralığı enerjisini hesaplamak için Tauc eşitliği kullanılmaktadır (Tauc 1974). Geçiş ihtimalinin absorpsiyon bandının yakınında sabit olduğu varsayımı kullanılarak türetilen bu eşitlikte izinli geçiş için absorpsiyon katsayısı, foton enerjisinin bir fonksiyonu olarak tarif edilir:

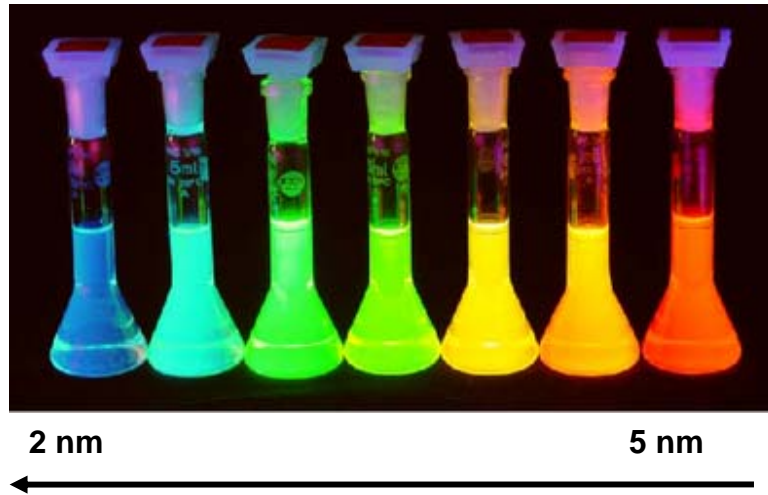
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (1.4)$$

Burada $h\nu$, foton enerjisini; α , absorpsiyon katsayısını; E_g , band aralığı enerjisini; h , Planck sabitini; ν 'de kullanılan ışığın frekansını ve A 'da, etkin kütleyle ilişkili bir sabiti ifade etmektedir. $[(\alpha - \alpha_1)h\nu]^2$ 'nin $h\nu$ 'ye karşı grafiği çizilip absorpsiyon spektrumundan yararlanılarak band aralığı enerjisi belirlenebilmektedir. Absorpsiyon spektrumundaki lineer kısmın $[(\alpha - \alpha_1)h\nu]^2$ 'nin sifıra eşit olduğu başka bir deyişle absorpsiyonun sifır olduğu doğrunun extrapolasyonu ile bulunan değer doğrudan band aralığı enerjisini verir. Burada α_1 , absorpsiyonun minimum olduğu değere karşılık gelir. Band aralığı enerjisinin hesaplanmasında absorpsiyon katsayısı kullanılabildiği gibi absorbans değeri

de alınabilmektedir. Buna göre $(Ah\nu)^2$ 'nin $h\nu$ 'ye (enerjiye) karşı grafik edilmesiyle, absorpsiyon bantlarının enerjisi eV cinsinden bulunabilir (Şişman 2006).

CdS'ün yığın band aralığı 2.40 eV olduğu bilinmektedir. Eğer kolloidal yarıiletken CdS'ün çapı, Bohr uyarma çapına yaklaşırsa elektronik özellikleri değişmeye başlar. Bu durum, kuantum alan etkisi olarak bilinir. Buna göre yığın CdS'ün Bohr çapı 7.4 nm'dir (Torimoto 2000).

Bohr çapına yaklaşan kolloidal parçacıklarının optik özelliklerinin kuantum alan etkisiyle değiştiği bilinmektedir. Buna örnek olarak farklı partikül boyutuna (2-5 nm) sahip CdSe kolloidlerinin ultraviyole ışık altındaki görüntüleri Şekil 1.10 da verilmiştir.



Şekil 1.10. Bohr çapına sahip kolloidal CdSe'ün ultraviyole ışık altındaki görüntüleri

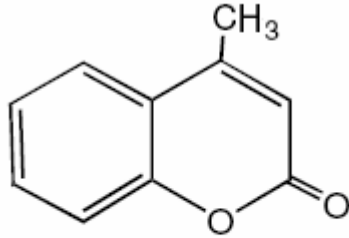
Bohr çapına ulaşan yarıiletken kolloidlerin optik özelliklerinin yanı sıra kolloid çapının küçülmesiyle absorpsiyon spektrumlarının daha yüksek enerjili (mavi) bölgeye kaydığı, bandgap enerjisinin ise arttığı bilinmektedir.

Görünür bölgede ışıma yapan yarıiletken nanokristaller, elektroniğin dışında da uygulama alanları bulmaktadır. II-VI grubu bileşik yarıiletkenlerinden (CdS, CdSe, CdTe) oluşan nanokristaller boyutlarına bağlı olarak farklı renklerde ışıma

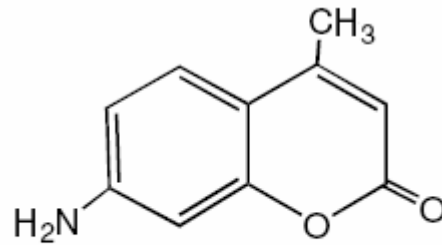
yapabilmektedir ve bu özellik canlı hücrelerin işaretlenmesinde, tanı amaçlı olarak kullanılmaktadır.

Kadmiyum (Cd), kurşun (Pb) ve çinko (Zn) gibi metallerin sülfür (S), selenyum (Se) ve tellür (Te) gibi elementlerle oluşturdukları bileşik yarıiletken materyaller günümüzde IR dedektörlerinde, optoelektronik sistemlerde, solar hücrelerde, fotoelektrokimyasal hücrelerde, fotovoltajik hücrelerde, lazer sistemlerinde ve daha birçok çeşitli teknolojilerde uygulamalara sahiptirler.

Kullandığımız bileşiklerden bir diğeri ise boya bileşiği olan Kumarin 120'dir. Öncelikle kumarinler renklendirici olarak kullanıldıkları için görünür bölgede güçlü floresans özellik göstermektedirler. Kumarinlerin uyarılmış hallerinin luminesans özellikleri bulunmaktadır. Temel bir kumarin molekülünün yapısı Şekil 1.11'de gösterilmektedir.



Kumarin



**7-amino 4-metil kumarin
(Kumarin 120)**

Şekil 1.11. Kumarin molekülünün yapısı

Kumarin ve Kumarinin amino türevlerinin uyarılmış hallerinin yüksek dipol momentleri ve stabil fotofiziksel özellikleri nedeniyle fotofizikçilerin yoğun ilgisini çekmektedir. Kumarinlerin floresans maksimumları ve floresans kuantum verimleri substitüe grubun pozisyonuna ve yapısına bağlıdır.

Lazer tekniği kullanılarak araştırma yapılan laboratuvarlarda “Dye Laser”lerde floresans materyali olarak kullanılan birçok kimyasal madde vardır. Bunlardan biri de Kumarin’dir. Organik floresans materyallerin önemli bir grubunu Kumarin bileşikleri teşkil etmektedir. Işık emisyon özellikleri, uygun kararlılıkları ve nispeten sentezlerinin kolaylığı, Kumarinlerin floresans materyali olarak önemli kılmaktadır. Baskı mürekkebi ve boya olarak canlı ve parlak renkler oluşturması, sentetik ipliklerin boyanmasında boya maddesi olarak kullanılmasına olanak sağlar.

Kumarin türevlerinin diğer uygulama alanları arasında nonlineer optikler, kumarinli polimerler, sürekli dalga modülasyonu için elektro optik materyaller, diyot lazer ışıklarının frekanslarının artırılması ve fotoreaktif materyaller olarak kullanılması, proteinlerin kumarinle etiketlenmesi, dye lazerlerinin dalga boyunu ayarlama, kromotografide belirteç olarak, ilaç türevlerinin antikoagulantlarında, polimer teknolojisi ve farmakolojide kullanıldıkları bilinmektedir (Çelebi 2004).

2.KAYNAK ÖZETLERİ

Kolloidal CdS ile floresin türevleri (floresinin bütül esteri (FL4) ve floresinin antrakinon-metil esteri (FL-AQ)) arasındaki etkileşim absorpsiyon, floresans ve ESR spektroskopisi tekniği ile incelenmiştir. Kolloidal CdS'ün yüzeyine FL4 ve FL-AQ'nun elektrostatik bir şekilde adsorplanmasından dolayı CdS^{••}FL4 ve CdS^{••}FL-AQ yüzey komplekslerinin oluştuğu belirlenmiştir. Absorpsiyon ve floresans spektrumlarından belirlenen birleşme sabitleri (K_{app}) ve birleşme açılarının (α) uyumlu olduğu gözlenmiştir. Bu değerler, kolloidal CdS partikül yüzeyi ile boya bileşikleri arasında güçlü bir etkileşimin olduğunu göstermiştir. Buradaki floresans kuençleşme olayının floresans özelliği olmayan bir kompleks oluşumundan kaynaklandığı belirtilmiştir. Floresans kuençleşme olayı ara yüzeylerdeki elektron transferi, adsorplanan boya moleküllerinin konsantrasyon kuençleşmesi, boya bileşikleri ile kolloidal CdS arasındaki enerji transferi veya floresans özelliği olmayan bir kompleksin oluşumundan kaynaklandığı rapor edilmiştir. CdS'ün bandgap enerjisi ($\Delta E=2,6$ eV) floresinin singlet uyarılma enerjisinden ($\Delta E=2,42$ eV) daha büyük olduğundan floresinden kolloidal CdS'e bir enerji transferi olmayacağı ifade edilmiştir. FL4'ün singlet uyarılmış halinin oksidasyon potansiyeli yaklaşık olarak -1,33 eV, kolloidal CdS'ün iletkenlik bandı enerjisi yaklaşık olarak -1,2 eV olduğundan dolayı termodinamik olarak bir elektron transferinin söz konusu olamayacağı belirtilmiştir. Ayrıca elektron transferi olup olmadığı ESR spektroskopisi yardımıyla da incelenmiş ve alınan ESR spektrumlarında radikal türlere ait herhangi bir sinyalin gözlenmemesi kuençleşmenin elektron transferinden kaynaklanmadığı belirtilmiştir. FL4^{••}CdS kompleksinin absorpsiyona sahip olması ve emisyon özelliğinin olmaması nedeniyle, emisyonun sahip olmayan bir kompleksin (FL4^{••}CdS) oluştuğu ve bu emisyon şiddetindeki azalmanın da kompleksten kaynaklandığı belirtilmiştir (Zhang *et al.* 2003).

Uyarılmış HA'dan (Hypocrellin A) kolloidal CdS yarıiletkenin iletkenlik bandına elektron transferi, UV-VIS spektroskopisi, floresans kuençleşme ölçümleri ve tek foton sayma cihazları kullanılarak incelenmiştir. HA boya bileşiği 940 (mol/l)⁻¹'lik bir birleşme sabiti ile kolloidal CdS bileşiği üzerine adsorplandığı ve elektron transferi için

floresans ömrü ölçümlerinden $5,16 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ lik bir hız sabiti elde edilmiştir. HA'nın singlet uyarılmış hali için oksidasyon potansiyeli yaklaşık olarak -1,55 eV, CdS'ün iletkenlik bandının enerji seviyesi yaklaşık olarak -1,00 eV olarak hesaplanması elektron transferi için uygun şartları sağladığı belirtilmiştir. HA'nın tek başına ölçülen floresans ömürleri eksponansiyel ($\tau_1=1.07 \text{ ns}$) iken CdS içeren çözeltide biekspanansiyel ($\tau_1=0,159 \text{ ns}$, $\tau_2=0,886 \text{ ns}$) olduğu görülmüştür. Bu değerlerden elektron transfer hız sabiti hesaplanmıştır. Transfer edilen elektron TEMPO'nun (2,2,6,6-tetrametyl-1-piperdinyloxy) indirgenmesinde kullanıldığı belirtilmiştir. Bu çalışmada CdS yarıiletkenindeki elektronların TEMPO'nun fotonla indirgenmesini belirlemek için EPR (elektroparamanyetik rezonans spektroskopisi) tekniğinden faydalandığı ifade edilmiştir. CdS'ün fotonla indirgenme verimliliği görünür bölgede HA'nın fotosensitizasyonu ile artırıldığı rapor edilmiştir (Zhou *et al.* 2001).

Nanoboyutlu CdS partikülleri ile bir seri HPV (hyperbranched conjugated polymers) bileşimi statik, dinamik floresans spektroskopisi ve atomik güç mikroskobu (AFM) ile incelenmiştir. HPV ile CdS arasındaki birleşme sabiti floresans kuantum verimliliğine karşı CdS konsantrasyonu eğrisi kullanılarak hesaplanmış ve ayrıca HPV'den CdS'ün iletkenlik bandına elektron katılım hızı termodinamik açıdan belirlenmiştir. Belirli süstitüsyon gruplarıyla HPV'nin modifikasyonu, HPV ve CdS partikülleri arasındaki etkileşimin kontrol edilebileceği düşünülmüştür. Hem birleşme sabiti hem de elektron aktarım hızı bağlanan modüller üzerindeki alkoksi grubunun zincir uzunluğuyla ilişkili olduğu belirtilmiştir. Kolloidal CdS partikülleri içermeyen HPV'nin floresans ömürleri eksponansiyel iken CdS partikülleri içeren HPV'nin biekspanansiyel olduğu belirlenmiştir. Biekspanansiyel, uyarılmış HPV'nin içinde kolloidal CdS'ün üzerine adsorplanan ve adsorplanmayan HPV'den oluşan farklı iki türün olduğunu göstermiştir. Daha büyük floresans ömrü muhtemelen adsorplanmayan HPV'lere ait olduğu düşünülmüştür. Floresans ömürlerindeki bu düşüş, uyarılmış HPV'den kolloidal CdS'ün iletkenlik bandına elektron transferinden veya CdS ile HPV'nin diğer fotofiziksel özelliklerinden meydana geldiği rapor edilmiştir. Farklı yüzey yüküne sahip CdS partikülleri, HPV ile CdS'ün kombinasyonunda önemli bir rol oynayan elektrostatik gücü gösteren birleşme sabitinde önemli değişiklikler yapabileceği ifade edilmiştir. AFM

görüntüleri nano büyüklükteki CdS ile HPV bileşiği bir mika üzerinde kaliteli filmler oluşturulduğu ve AFM görüntüleriyle HPV varlığında CdS'ün kendi kendine agregasyonunu azalttığı rapor edilmiştir (Yang *et al.*2001).

Fotosensitizer olarak TC₁₆PyP(2), TC₁₆PyP(3) ve TC₁₆PyP(4) (porphyrin amphiphiles) kullanılarak, CdS nanopartikülleri ile amfifilik porfirinler arasındaki etkileşim, absorpsiyon, floresans ve zamana bağımlı floresans spektroskopisi teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Deneysel sonuçlar Kamat ve Fox metoduna göre, TC₁₆PyP(3) ve TC₁₆PyP(4)'ün koloidal CdS nanopartiküllerinin yüzeyine adsorplandığını göstermekte olup bu durumun floresans spektrumunda kırmızıya kaymaya neden olduğu belirlenmiştir. Bu tür değişimlerin bir kompleks oluşumundan kaynaklandığı belirtilmiştir. TC₁₆PyP(4)'ün birleşme sabiti $1,42 \times 10^3 (\text{mol/L})^{-1}$ TC₁₆PyP(3)'ün birleşme sabitinden $6,76 \times 10^2 (\text{mol/L})^{-1}$ daha büyük olduğundan, TC₁₆PyP(4) molekülünün CdS üzerine adsorpsiyonunun daha güçlü olduğu ifade edilmiştir. Bununla birlikte TC₁₆PyP(2)'ün adsorpsiyon ve emisyon şiddetinde değişme olmaması, sterik etkiden dolayı CdS üzerine adsorbe olmadığını bir gösterisi olarak düşünülmüştür. Singlet uyarılmış halden yarıiletkenin iletkenlik bandına elektron transferi hem termodinamik açıdan hem de deneysel (floresans ömürleri ölçülerek) açıdan gerçekleşmediği belirlenmiştir. Ayrıca TC₁₆PyP(3) ve TC₁₆PyP(4) molekülleri ile CdS nanopartikülleri arasındaki floresans kuençleşmenin statik olduğu belirlenmiştir (He *et al.* 2000).

Bir çalışmada hazırlanan iki farklı nanoboyuta sahip CdS'ün band-gap enerjisi ve absorpsiyon bandlarındaki değişiklikler incelenmiştir. Koloidal yarıiletken nanopartiküllerin çapı küçüldüğünde, yarıiletkenin band-gap enerjisi maviye kaydığı belirlenmiştir. Deneysel sonuçlar CdS nanopartiküllerinin uyarılmış hal durulmasının üç farklı bileşenden oluştuğunu göstermiştir. CdS nanopartiküllerinden boya bileşiği Rhodamine 6G'ye floresans enerji transferinin olabirliği incelenmiş ve CdS molekülleri ile Rhodamine 6G bileşiği varlığında CdS'ün floresans ömürleri kıyaslanarak bir enerji transferinin olduğu belirlenmiştir. CdS nanopartiküllerinden (3 nm) Rhodamine 6G'ye olan enerji transfer verimliliği %43 olarak bulunmuştur (Chowdhury *et al.* 2005).

Büyük stabiliteye sahip kolloidal CdS nanopartikülleri ile tyrosin molekülleri arasındaki etkileşim incelenmiştir. Hazırlanan CdS nanopartiküllerinin ortalama partikül boyutu TEM elektron mikroskobu vasıtasıyla 3 nm olarak tespit edilmiştir. Tyrosin üzerine hem sülfür iyonları hem de Cd^{+2} iyonlarınca zenginleştirilmiş CdS'ün etkisi, absorpsiyon ve floresans spektroskopisi tekniği ile incelenmiştir. Fosfat tamponu içerisinde (pH=6) Cd^{+2} iyonlarınca zenginleştirilmiş CdS'ün floresans özelliği sülfür iyonlarınca zenginleştirilmiş CdS'ünkinden daha fazla olduğu belirlenmiştir. Tyrosinin floresans kuençleşmesi Stern-Volmer denklemi ile incelenmiş olup kuençleşmenin sıcaklıktan bağımsız olması statik kuençleşmenin varlığını göstermiştir. Tyrosin ve CdS arasındaki Förster enerji transferi, yük transfer komplekslerinin etkisinden dolayı taklidi statik kuençleşme olabileceği belirtilmiştir. Cd^{+2} iyonlarınca zengin CdS nanopartiküllerinin varlığında, fosfat tamponu içindeki tyrosinin floresansında spektral genişleme ve uzun dalga boyunda floresans emisyonunda artış gözlenmiştir. Bu durumun CdS'ün kendi emisyonuna duyarlılığından kaynaklanabileceği rapor edilmiştir (Data *et al.* 2005).

EDTA'nın (Ethylenediaminetetraacetate) sulu kolloidal CdS'den MV^{+2} 'ye (methylviologe) elektron transferini artırdığı gösterilmiştir. Bunun nedeni olarak hazırlanan CdS'ün stabilitesi için katılan CTAB'in (cetlytrimethylammonium bromide) CdS yüzeyinde pozitif bir yük oluşturması ve bu pozitif yükün, EDTA'nın MV^{+2} ile oluşturduğu negatif yüklü bir komplekse bağlanmasından kaynaklandığı ileri sürülmüştür. EDTA'nın 10^{-3} M'dan daha büyük konsantrasyonlarında Stern-Volmer eğrilerinde hızlı bir artış olduğu ve bununda statik kuençleşmeden kaynaklandığı belirtilmiştir. Ayrıca kolloidal CdS sistemi oluşturulurken stabilizer olarak $(NaPO_3)_6$ (sodyum hegzametafosfat) kullanıldığında CdS/CTAB sisteminde kuençleşme gözükmez iken, $(NaPO_3)_6$ içeren kolloidal CdS çözeltisine MV^{+2} eklendiğinde, MV^{+2} ile $(NaPO_3)_6$ net bir negatif yük oluşturmasından dolayı CdS/CTAB sisteminde kuençleşmenin arttığı rapor edilmiştir (Kuczynski *et al.* 1984).

Bu çalışmada kuantum boyutlu CdS partiküllerinin stabilizasyonu ve hazırlanışı için polielektrolitler, ters miseller ve keseler rutin bir şekilde kullanıldığı ifade edilmiştir.

Sentetik çift tabakalı keseler, geçiş zar prosesleri, elektron transfer reaksiyonları, yapay fotosentezler ve fizyolojik zar geçirgenliği çalışmalarında çok yaygın olarak kullanılmaktadır. DHP (dihexadecyl phosphate) keselerinin içinde hazırlanan CdS partiküllerinin benzil alkol ile kuençleşmesi floresans spektroskopisi tekniği ile belirlenmiştir. Bu olayın zar geçiş difüzyonu üzerine kantitatif bilgi verdiği ifade edilmiştir. Hem zamana bağımlı hem de zamandan bağımsız (steady-state) floresans ölçümleri kuençleşmenin statik karakteristiğine uyduğunu işaret ettiği belirlenmiştir. Benzil alkolün artan konsantrasyonu ile floresans şiddetinin düşmesine karşın durulma kinetiğinde bu etki gözükmediği için gözlenen kuençleşmenin statik olduğu sonucuna varılmıştır. Bu teknik, doğal ve yapay yüzey aktif maddelerin kese (vesicle) yapılarında zar geçiş proseslerinin çalışılması için genellikle uygun olduğu rapor edilmiştir (Horvath *et al.* 1999).

Nanokristal CdS kuantum dotlar sulu fazda tiyol kaplı ligantların varlığında çökelek halinde tutularak sentezlendiği rapor edilmiş ve sentez şartları ile spektroskopik özellikleri arasındaki ilişki incelenmiştir. Absorpsiyon ve floresans spektrumları reaktant konsantrasyonu, Cd:S mol oranı, ligant ile reaktantın mol oranı, ligantın uzunluğu, pH değerleri ve R grupları gibi faktörlerle değiştiği belirtilmiştir. Daha yüksek pH ve sülfür konsantrasyonunda partikül büyüklüğünün arttığı, fakat 2 nm çapına sahip partikülün çevre şartlarına bakmaksızın maksimum floresans kuantum verimliliği gösterdiği belirlenmiştir. Deneysel verilerin, nanokristal modüllerin büyütülmesiyle spesifik Cd-tiyol ligant kompleksinin oluşumunu desteklediği görülmüştür. Bu sonuçlarla tutulan çökelek nanokristallerinin büyüme kinetiği, partikül stabilitesi ve optik özellikleri için ara metal-ligant kompleks oluşumunun önemi ifade edilmeye çalışılmıştır (Winter *et al.* 2005).

2-propanol çözeltisi içindeki stokiyometrik olmayan kadmiyum sülfür nanopartiküllerinin ($[Cd^{+2}]/[S^{-2}]=3$) yüzeyleri Cu^{+2} iyonları ile modifiye edildiği ve CdS nanopartiküllerine bakır(II) perkloratın eklenmesi, yarıiletkenin yüzeyine bakır iyonlarının bağlanmasına neden olduğu belirtilmiştir. Burada Cu^{+2} 'nin, Cu^{+1} 'e indirgendiği absorpsiyon ve EPR spektrumlarında belirlenmiştir. Bakır(II) perklorat

etkin bir şekilde CdS nanopartiküllerinin yeniden birleşmesine ait floresansını da kuençleştirdiği gözlenmiştir. Bu kuençleşme verilerinin statik modele olan uyumu CdS'ün üzerine bakır iyonlarının bağlandığını doğruladığı belirtilmiştir. CdS'ün yüzeyine bağlanan bakır iyonları, kırmızıya kaymış yeni bir floresans bandının oluşumuna neden olmuş ve ilk hale ait floresans spektrumunun maksimumu 17900 cm^{-1} de iken yeni gözlenen bandın 14700 cm^{-1} de olduğu belirlenmiştir. Düşük bakır iyonları konsantrasyonunun da, CdS nanopartiküllerinin yüzeyine bağlanan bakır iyonları izole edilen Cu^{+1} iyonlarını içerdiği düşünülmüş ve bunların CdS'ün iletkenlik bandının yaklaşık $1,2 \text{ eV}$ aşağısında yeni bir enerji seviyesi oluşturduğu belirtilmiştir ve bunun da 14700 cm^{-1} de gözlenen yeni floresans bandına sebep olduğu rapor edilmiştir. Daha yüksek bakır(II) perklorat konsantrasyonları CdS'ün yüzeyi üzerinde çok küçük $\text{Cu}_x\text{S}(x=1-2)$ partiküllerinin oluşumuna neden olduğu ve CdS nanopartiküllerin yüzeyine bağlanan hem izole hemde kümelenen bakır iyonları e^-/h^+ radyasyonsuz geçişini kolaylaştırarak CdS nanopartikülleri ile kuençleştiği tespit edilmiştir (Isarov *et al.*1997).

HA (Hypocrellin A) ve CdS çözeltisi arasındaki birleşme sabiti (K_{app}) floresans kuençleşme prosesinde 1400 M^{-1} olarak belirlenmiştir. Sabit serbest radikalleri olan TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperdinyloxy) koloidal yarıiletken CdS'ün yüzeyi üzerinde oluşan indirgenme reaksiyonu çalışmalarında kullanılabileceği ifade edilmiştir. Bunun sebebi olarak TEMPO'ya bir elektron ile bir proton katıldıktan sonra onun EPR sinyalinin kaybolması gösterilmiştir. Reaksiyon kinetiği EPR spektroskopi tekniği ile belirlendiği ifade edilmiştir. TEMPO'nun reaksiyon düzeni HP (hematoporphyrin) ve HA sistemi içinde spin eliminasyon reaksiyonundan daha farklı olduğu ve bu farkında koloidal partiküllere adsorplanma etkilerinden kaynaklandığı ifade edilmiştir. HA eklendiği zaman EPR'nin hızı fark edilebilir biçimde arttığı gözlenmiştir. Hız sabitleri karşılaştırıldığında HA-CdS sistemi görünür bölgede TEMPO'nun fotoindirgenmesi, CdS çözeltisinkinden 350 kat daha etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Güneş enerjisi uygulamalarında HA'nın bir yarıiletken kolloidin etkin bir sensitizeri olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir (Li *et al.*1997).

Kolloidal TiO_2 ile FL-AQ (floresin'nin antrakinon metil ester çifti) ve FL4'ün (floresin'nin butil esteri) etkileşimleri absorpsiyon, floresans spektroskopisi, floresans ömürleri, ESR ve transient laser flash photolysis tekniği ile incelenmiştir. FL-AQ ve FL4'ün fenolik gruplarından dolayı kolloidal TiO_2 yüzeyine adsorbe oldukları, absorpsiyon spektrumlarının incelenmesi ile belirlenmiştir. Bu spektrumlardan FL-AQ ve FL4'ün kolloidal TiO_2 ile ilgili birleşme sabiti (K_{app}) sırasıyla 3600 ve 3590 M^{-1} ve birleşme açılar (α) sırasıyla 0,84 ve 0,86 olarak belirlenmiştir. ESR çalışmaları ile FL4/ TiO_2 kolloidal sistemi için floresinin radikalik katyonu hem floresinin 532 nm'de uyarılması ile hemde TiO_2 'in 355 nm'de uyarılmasında gözlenirken, FL-AQ/ TiO_2 kolloidal sistemleri için floresinin radikalik katyonu sadece TiO_2 'in 355 nm'de uyarılmasında gözlemlendiği belirlenmiştir. FL-AQ/ TiO_2 kolloidal sisteminde floresinin 532 nm'de uyarılmasıyla FL'den AQ'ya molekül içi bir elektron transferi olduğu nanosaniyelik geçiş absorpsiyon spektrumuyla belirlenmiştir. FL-AQ/ TiO_2 kolloidal sistemi içerisinde 480 nm'de FL^+ ve 560 nm'de $AQ^{\cdot-}$ 'nin floresans ömürleri sırasıyla 11,1 ve 8,93 μs olarak belirlenmiştir (Zhang *et al.* 2002).

Zamana bağımlı lazer flash photolysis ve floresans kuençleşme çalışmaları, uyarılan 9AC'den (anthracene -9-carboxylic acid) kolloidal yarıiletken TiO_2 'in iletkenlik bandına yük aktarım prosesini ve bir elektron alımı ile kolloidal TiO_2 'in duyarlılığının reaksiyonunu açıklamak için kullanıldığı belirtilmiştir. Floresans spektrumlarından 9AC'nin 6450 M^{-1} 'lik bir birleşme sabiti ile kolloidal TiO_2 'in üzerine güçlü bir şekilde adsorbe olduğu ve 9AC'nin floresans emisyonu %94'lük bir verimle TiO_2 tarafından kuençleştiği belirlenmiştir. Yalnızca 9AC'nin singlet uyarılma hali, yarıiletkenin iletkenlik bandına yük katılım prosesi için $4,8 \times 10^8 s^{-1}$ lik bir hız sabiti ile TiO_2 'in sensitizasyonuna katıldığı bulunmuştur. Geri elektron transferi için hız sabiti $5,5 \times 10^7 s^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Partikülün içinde yaşamını devam ettiren yük katılımının küçük bir bölümü (yaklaşık olarak %10) bir diğer substratı (N,N,N',N' -tetraethyloxonine) indirgemede kullanılmıştır. Sensitize indirgenme prosesi için kuantum verimliliği 0,0015 olarak bulunmuş ve sensitize indirgenme prosesinin gelişiminde yarıiletken ve sensitizerin rolünün araştırıldığı rapor edilmiştir (Kamat *et al.* 1989).

CdSe kuantum dotları (QDs) ile bazı diaminlerin (ethylenediamine(EDA), 1,6-hexanediamine (HDA), o-phenylenediamine (OPD)) etkileşimi incelenmiştir. EDA'nın konsantrasyonu $0 - 2 \times 10^{-6}$ mol/l arasında değiştirildiğinde CdSe kuantum dotlarının floresans emisyonlarında hafif bir değişiklik gözlenmiştir. Bununla birlikte CdSe QDs'in floresans kuençleşmesi EDA'nın daha yüksek konsantrasyonlarında görüldüğü belirtilmiştir. EDA'nın konsantrasyonu $2 \times 10^{-6} - 8 \times 10^{-6}$ mol/l arasında değiştirildiğinde CdSe QDs'nin emisyonunda 0-7 nm arasında bir kırmızıya kayma gözlenmiştir. EDA'nın konsantrasyonu $5,0 \times 10^{-6}$ mol/l den daha az olduğu zaman CdSe QDs'nin RLS (rezonans light scattering) spektrumlarında çok küçük bir değişiklik gözlenmiştir. Bu da çözelti içinde oluşan partiküllerin daha küçük büyüklükte olduğunu kanıtlandığı belirtilmiştir. Bununla birlikte EDA'nın $5,0 \times 10^{-6}$ mol/l daha yüksek konsantrasyonu eklendikten sonra 300-500 nm dalga boylu bölgede RLS de önemli bir artış gözlenmiştir. Buda daha büyük partikül oluşumundan kaynaklandığı düşünülmüştür. Bununla birlikte OPD'nin etkileşimi ve kuençleşmesi EDA ve HDA'dan çok farklı olduğu ifade edilmiştir. OPD'nin düşük konsantrasyonunda bile CdSe QDs'nin emisyonunu etkilediğinden buradaki kuençleşmeyi yüzey bağ kompleksinin oluşumuyla gerçekleştiği rapor edilmiştir (Liang *et al.* 2005).

Katı film karışımları içindeki CdTe nanokristalleri (donör) ile Rhodamine B (akseptör) arasındaki yüksek verimli Förster rezonans enerji transferi incelenmiştir. Akseptörün (RhB) floresans şiddeti CdTe nanokristali katılımıyla artış göstermesi ve donörün durulma zamanı RhB eklenmesiyle azalış göstermesi enerji transferini kanıtlamaktadır. Akseptör miktarı ile donör miktarı arasındaki oran, $C_A/C_D = 0,2-5$ arasında değiştiğinde filmin geniş bir bölümü için enerji transfer verimliliği %20'den daha fazla olduğu nanokristallerin durulma zaman ölçümleri ile hesaplandığı belirtilmiştir (Alphandery *et al.* 2004).

Silika (SiO_2) jele katılanan Eu^{+3} (europium) iyonu sistemine adsorbe edilen CdS kullanılarak, yarıiletken nanokristaller ile yeryüzünde nadir bulunan iyonlar arasındaki enerjik ilişki araştırılmıştır. Örneklerin hazırlanılmasında, CdS katılımı için sol-jel metodu kullanılmıştır. CdS içeren ve içermeyen farklı jellerin floresans şiddetleri

karşılaştırılmış ve Eu^{+3} 'ün ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j=0-4$) geçişinde asıl emisyon çizgileri gözlemlendiği belirtilmiştir. 24 saat CdS çözeltisine batırılıp $50\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kurutulan jelin emisyonunda artma gözlemlendiği ifade edilmiştir. f-f emisyonundaki bu artış, CdS'ün yüzeyindeki bir seviyede yakalanan fotonla elde edilen elektronların, CdS ile silika jel arasındaki sınırda bulunan europium iyonları ile güçlü bir etkileşimde bulunduğu ve bu durumu europium iyonuna radyasyonsuz bir enerji transferinin olduğunu önererek açıklanmıştır (Hayakawa *et al.* 2000).

3.MATERYAL ve YÖNTEMLER

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

Çalışmalarda kullanılan kumarin120 (7-amino 4-metil kumarin) SİGMA firmasından temin edildi. Kadmiyum klorür (CdCl_2), sodyum sülfür (Na_2S), sodyum heksametafosfat (NaPO_3)₆ (HMP) FLUKA, etanol MERCK firmasından temin edildi.

3.2 Kullanılan Alet ve Cihazlar

Time-Resolved Spektrofotometre	: PTI TM3 Time Master Spectrophotometer
Spektroflorofotometre	: Shimadzu Rf-5301 PC Spectrofluorophotometer
Spektrofotometre	: Jenway 6105 UV/VIS Spectrophotometer ve Perkin Emler Lambada 2S Spectrophotometer
Deiyonize Su Arıtma Cihazı	: Elga Maxima Ultrapure Water
ESR Spektrometre	: Bruker EMX X-band spectrometer (9.8 GHz)
Taramalı tünelleme mikroskobu (STM)	: Molecular Imaging Marka Picoscan model STM/AFM system
Otomatik Pipetler	: Socorex
Ultrasonik Karıştırıcı	: Bandelin Sonarex

3.3 Numunelerin Hazırlanması

İki farklı parçacık boyutuna sahip kolloidal CdS, iki farklı yöntemle hazırlanmıştır. Birinci yöntemde; buz banyosunda 25 ml $6,0 \times 10^{-3}$ M CdCl_2 ile 25 ml $6,0 \times 10^{-3}$ M HMP ultrasonik karıştırıcıda 25 ml $6,0 \times 10^{-3}$ M Na_2S ile 25 ml $6,0 \times 10^{-3}$ M HMP'ye yavaşça katılarak ~4 nm boyutuna sahip kolloidal CdS çözeltisi hazırlandı (Yang *et al.*2001). İkincisinde ise; eşit hacimlerde $4,0 \times 10^{-3}$ M CdCl_2 ile $4,0 \times 10^{-3}$ M Na_2S karıştırılarak yaklaşık olarak ~8 nm parçacık boyutuna sahip kolloidal CdS çözeltisi hazırlandı.

Burada $5,0 \times 10^{-5}$ M HMP kolloidal CdS çözeltisinin çökmesini önlemek için kullanılmıştır. Etanol çözeltisi içerisinde Kumarin 120'nin $1,0 \times 10^{-3}$ M'lık stok çözeltisi hazırlandı. Bu stok çözeltisinden $5 \mu\text{L}$ alınıp çözücüsü uçurulduktan sonra kolloidal CdS çözeltisi içerisinde $1,0 \times 10^{-6}$ M'lık çözeltileri hazırlandı (He *et al.* 2000).

3.4 Yöntemler

3.4.1 Floresans ve absorpsiyon spektrumlarının alınması

İlk olarak oda sıcaklığında iki farklı parçacık boyutuna sahip kolloidal CdS çözeltilerinin, Kumarin 120 çözeltisinin ve $1,0 \times 10^{-6}$ M Kumarin 120 içeren farklı konsantrasyonlara sahip kolloidal CdS çözeltilerinin absorpsiyon ve emisyon spektrumları alındı.

3.4.2 Floresans ömür ölçümleri

Deaktivasyon prosesinin ömrü ile gerçekleşen proseslerin hız sabitlerinin toplamı arasında ters bir orantı vardır. Bu durum genel anlamda;

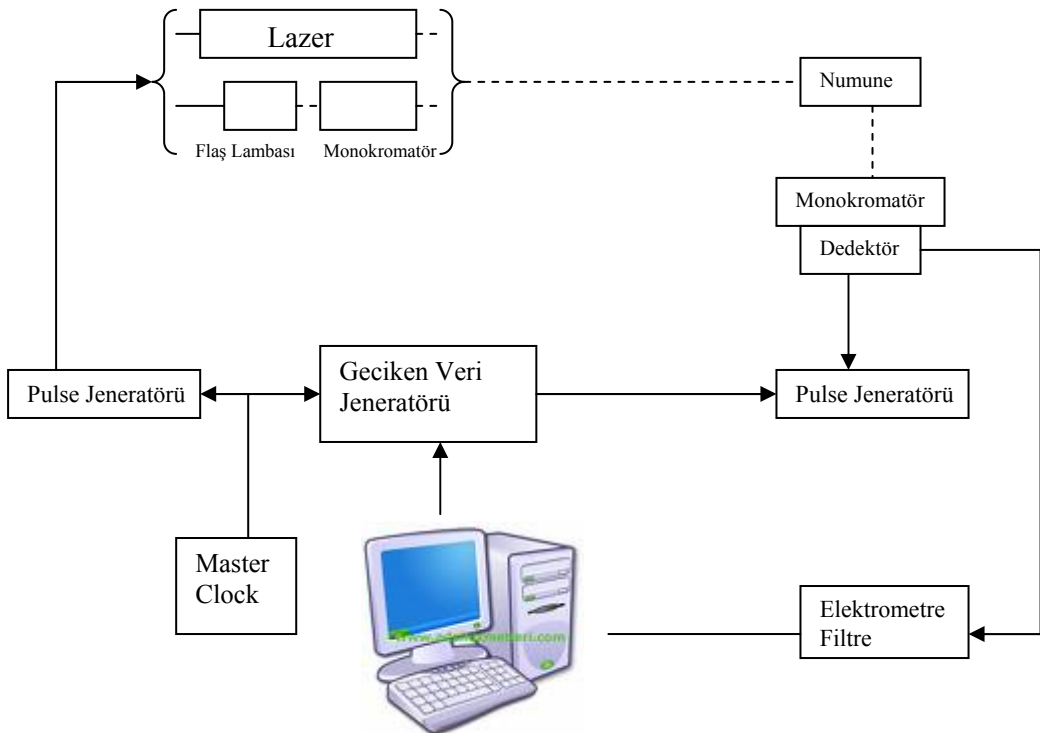
$$\tau = \frac{1}{\sum_n k_n} \quad (3.1.)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada k_n , n tane deaktivasyon prosesinin hız sabitlerini göstermektedir. Bu proseslerin genelde k_{IC} , k_{ICS} , k_r olduğu dikkate alınır, o zaman floresans ömrü (3.1) denklemi esas alındığında

$$\tau_f = \frac{1}{k_{IC} + k_{ICS} + k_r} \quad (3.2.)$$

haline dönüşür. Bir maddenin floresans ömrü (fluorescence lifetime) genellikle molekülün uyarılmış halinden, önceki temel haline geri dönmesi için geçen zaman

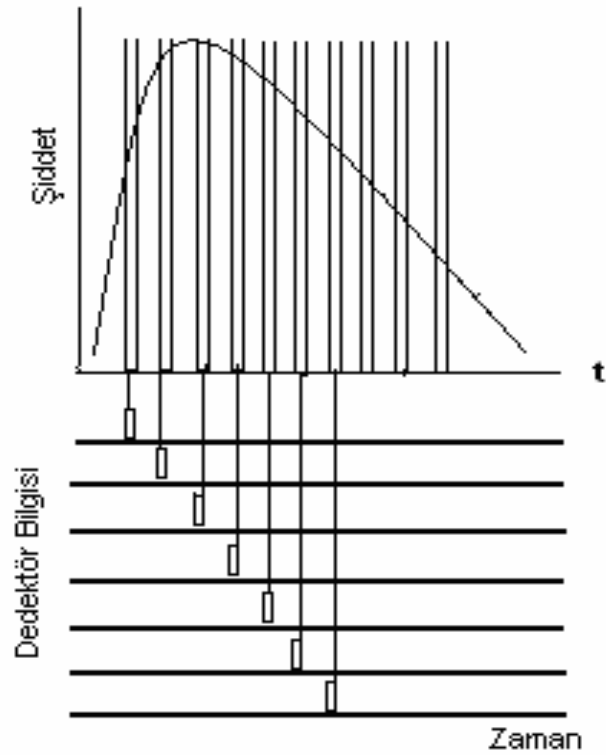
olarak tanımlanır. Floresans ömrü verileri kuençleşen türlerin karşılıklı çarpışma frekansını, enerji transfer oranını ve uyarılmış hal reaksiyonlarının oranını ortaya çıkarır. Dahası floresans anisotropiden dönmesel korelasyon zamanının hesaplanmasında floresans ömrü bilgileri gerekir. Floresans ömrü ölçümleri, yaklaşık olarak 10 nanosaniye civarında olmasından dolayı zordur ve bunun için yüksek hızlı elektronik aletler ve dedektörler gerekir. Bununla birlikte bu bilgilerin öneminden dolayı floresans ömrü ölçümleri için güvenilir yöntemler geliştirilmeye büyük bir çaba harcanmaktadır. Floresans ömrü ölçümleri için kullanılan çeşitli yöntemler vardır. Bunlardan ikisi pulse metodu ve harmonik veya faz-modülasyon metodudur. Pulse metodunda numune kısa, sürekli bir pulse ile uyarılır ve floresans şiddetinin zamana bağımlı sönümü ölçülür. Pulse tekniğinin en önemli avantajlarından biri, pahalı olmayan, yüksek enerjili pulse'lar sağlayan ve mükemmel uyarılma dalga boyunu kapsayan dye lazerlerini pompalayabilen düşük frekanslı lazerlerle (azot lazer) kullanılabilmesidir (Lakowicz 1986).



Şekil 3.1. Pulse tekniğinin şematik gösterimi

Pulse tekniğinden kısaca bahsedecek olursak; ilk önce numune flaş lambası ya da laserden gelen pulse ile uyarılır. Pulse şeklinde elektromanyetik radyasyon numuneye gönderilir. Bu pulse'lar pulse jeneratörü yardımıyla gerçekleştirilir. Bu sistemde bilgisayar kontrollü dedektörler, pulse'un 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 veriler zamanın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. Şekil 3.2'de dedektörlerin veri kaydetme işlemi temsili olarak gösterilmiştir (Valeur 2001).



Şekil 3.2. Dedektörün veri kaydetmesinin şematik gösterimi

Bu tez çalışmasında pulse metoduna dayalı Time Master Spectrophotometer cihazından floresans ömrü ölçümleri alındı.

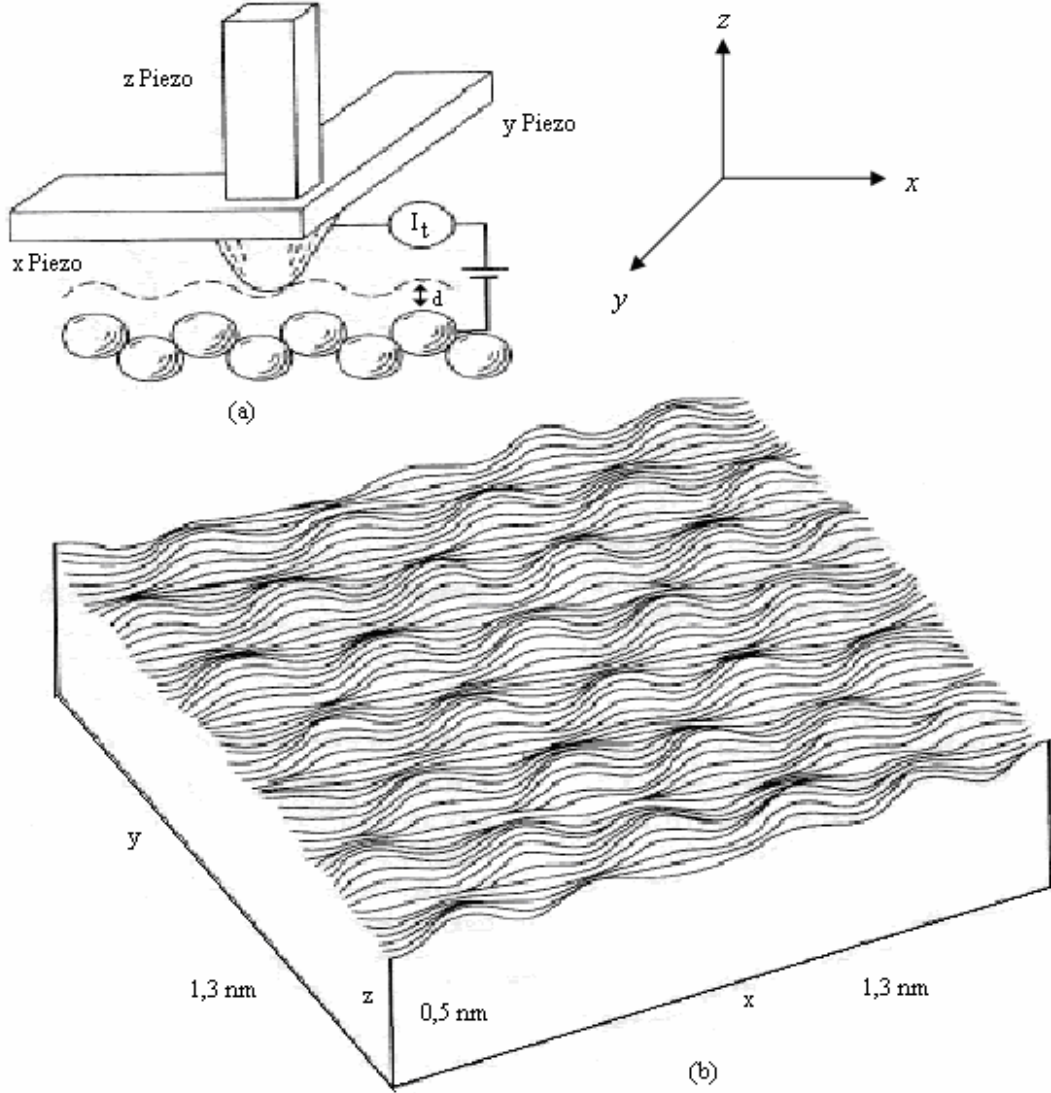
3.4.3 Taramalı Tünelleme Mikroskobu (STM) ölçümleri

Taramalı tünelleme mikroskopi (STM) ve atomik kuvvet mikroskopi (AFM), taramalı prop mikroskopi (SPM) şeklinde ortak bir isimle adlandırılır. SPM yüzey ayrıntılarını atomik seviyeye kadar çözümleme kabiliyetine sahiptir. SPM en çok numunelerin yüzey topografisinin ölçümünde kullanılmaktadır. SPM sadece x ve y eksenlerine ait yüzey incelemesi yapmakla kalmaz, aynı zamanda yüzeye dik z eksenini boyunca inceleme de yapar. STM ve AFM'nin numune yüzeyi z eksenini boyunca aşağı yukarı hareket eden çok sivri bir uçla x/y raster modelindeki tarama prensibine dayanır. Bu hareket ölçülerek bir bilgisayar tarafından yüzey topografisinin görüntüsüne dönüştürülür. STM'in en önemli dezavantajı incelenecek yüzeyin elektrikçe iletken olma zorunluluğudur. Fakat AFM'de böyle bir zorunluluk yoktur. Taramalı tünelleme mikroskopta numune yüzeyi çok ince bir metalik uç tarafından raster düzeninde taranır. Şekil 3.3'de şematik olarak görüldüğü gibi uç, bütün tarama boyunca yüzeyin üzerinde sabit bir d uzaklığında tutulur. Daha sonra ucun aşağı yukarı doğru hareketi yüzeyin topografisini yansıtır. Şekildeki yuvarlaklar pirolitik grafit numunesindeki tek tek karbon atomlarını temsil etmektedir. Uç, yuvarlatılmış bir koni şeklinde gösterilmiş olup, ucun tarama sırasında x yönünde izlediği yol kesikli çizgiyle belirtilmiştir.

Ucu, numuneden sabit bir uzaklıkta tutabilmek için numune yüzeyi ile uç arasında bir tünelleme akımı oluşturarak bu akım sabit bir seviyede tutulur. Tünelleme akımı, uçla numune arasında uygulanan V potansiyeli tarafından sağlanır. İki iletken bir birine birkaç nanometre kadar yaklaştıklarında ve iletkenlerden biri, sivri bir uç şeklinde olduğundan tünelleme akımları önemli hale gelir. Taramalı tünelleme mikroskopik ucu için, tünelleme akımının büyüklüğü I_t yaklaşık olarak

$$I_t = Ve^{-Cd} \quad (3.3.)$$

eşitliği ile verilir. Burada V iletkenler arasındaki fark (bias) potansiyeli, C iletkenlerin bileşimine bağlı bir sabit, d ise uçtaki en alt (numuneye en yakın) atom ile numunedeki en yüksek (uca en yakın) atom arasındaki uzaklıktır.



Şekil 3.3 (a) Pirolitik karbon numunesini x yönünde tarayan bir STM ucunun şematik görünüşü. Kesikli çizgi düzenli bir şekilde dizilmiş dairelerle gösterilen karbon atomları boyunca ucun izlediği yoldur. (b) Numune yüzeyinin ayrıntılı haritası

Bir tünelleme mikroskobunda, ucu aşağı yukarı hareket ettirerek d 'yi sabit tutan bir geri besleme mekanizmasıyla tünelleme akımı sabit tutulur. Bu hareket bir piezoelektrik transduserle kontrol edilir. Eşitlik 3.3'de gösterildiği gibi, tünelleme akımı uç ile

numune arasındaki açıklık üstel olarak azalmaktadır; yani açıklık arttıkça akım azalmaktadır. Uzaklık arttıkça akımdaki bu hızlı azalma nedeniyle tünelleme akımı, sadece çok küçük numune uç mesafeleri için önemli olur ve z yönündeki yükseklik ayırıcılığa neden olur (Skoog 1998).

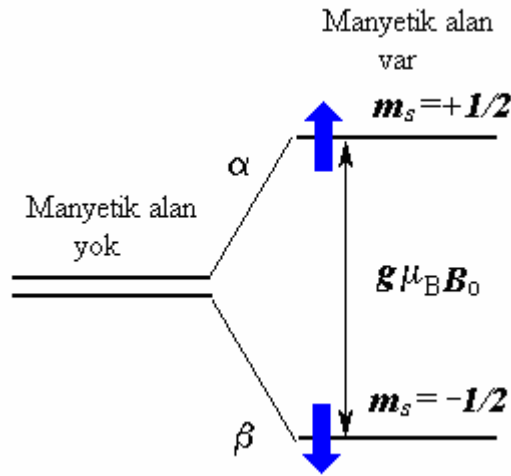
Alınan STM ölçümlerinde Pt/Ir ucu ve yüzey olarak da tek kristal forma sahip Au (111) yüzeyi kullanıldı.

3.4.4 Elektron Spin Rezonans(ESR) ölçümleri

Elektron spin rezonans (ESR) spektroskopisi, eşleşmemiş elektron spinine sahip atom, iyon ve moleküllerin elektromanyetik radyasyonu absorplaması temeline dayalı bir spektroskopi çeşididir. ESR spektroskopisi fiziksel içerik bakımından nükleer manyetik rezonans NMR spektroskopisine oldukça benzemektedir. Bu teknikte NMR'dan farklı olarak atomların çekirdek spini yerine elektron spini uyarılır. ESR spektroskopisinde, çekirdek ile elektronlar arasındaki kütle farklılığından dolayı NMR'dan daha düşük manyetik alan ve daha yüksek frekans kullanılır. ESR'de genellikle mikrodalga-radyasyonu frekans (GHz) kullanılır. ESR spektroskopisi birçok değişik materyallerin çalışılmasında kullanılır. Bunlara örnek verilecek olursa;

- Tek elektrona sahip organik ve inorganik serbest radikaller
- NO,NO₂ ve ClO₂ gibi tek elektronlu moleküller
- O₂ ve S₂ gibi triplet halli moleküller
- Tam dolmamış $3d,4d$ ve $5d$ alt kabuklarına sahip metal iyonu içeren katalizörler, organometalik bileşikler ve geçiş-metal bileşikleri
- Tam dolmamış $4f,6d$ ve $5f$ alt kabukları içeren lantanit ve aktinit bileşikleri
- Yarı iletken gibi katı içindeki safsızlıklar
- Metaller

Manyetik momente sahip elektronlar, bir dış manyetik alan içerisine yerleştirildiği zaman manyetik momenti paralel ve antiparalel olacak şekilde yönelir. Bu olaya Zeeman etkisi denir (Şekil 3.4.). Antiparalel yönelmiş manyetik momentler daha yüksek enerjilidir. Antiparalel ve paralel yönelmiş manyetik momentler arasındaki enerji farkı ifadesi ESR spektroskopisinin temel denklemdir. Bu denklem 3.4. eşitliğinde verilmiştir.



Şekil 3.4 Manyetik alan içerisindeki elektronun manyetik momentumunun temsili gösterimi

$$\Delta E = h\nu = g\mu_B B_0 \quad (3.4.)$$

Burada;

g : Gyromagnetik oran olarak bilinen bu değer elektronun manyetik dipol momentinin açılmal momente oranıdır.

μ_B : Bohr magnetonu olup

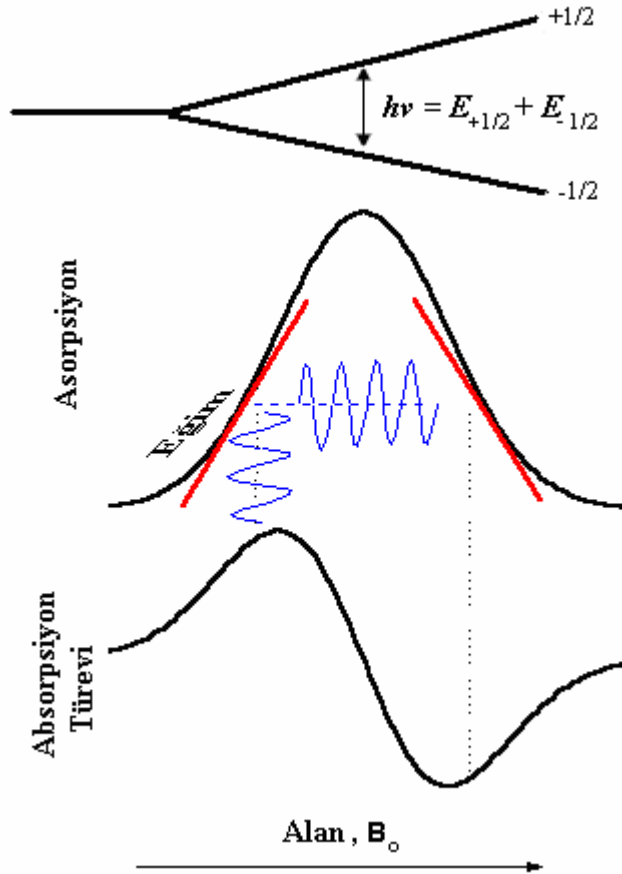
$$\mu_B = |eh/4\pi m_e| = 9,2740 \times 10^{-24} \text{ J/T} \quad (3.5.)$$

şeklinde ifade edilir. e ve m_e sırasıyla elektronun yükü ve kütesidir, h Planck sabitidir.

g parametresi serbest elektron için yaklaşık olarak ikidir ($g=2,0023$).

B_0 : Dış manyetik alan SI biriminde tesladır (T), fakat ESR'de genellikle gauss ($1\text{G}=0,0001\text{T}$) kullanılmaktadır.

Elektronun, Zeeman etkisiyle oluşan farklı enerji seviyeleri arasında hareket edebilmesi için uygun enerjili elektromanyetik radyasyonu absorplaması gerekmektedir. Bu enerji elektronun iki hal arasında rezonansına neden olur. Absorplanan enerji ESR spektrumuna dönüştürülerek gösterilir. Bu durum Şekil 3.5’de gösterilmiştir.



Şekil 3.5 ESR spektrumlarının temsili gösterimi

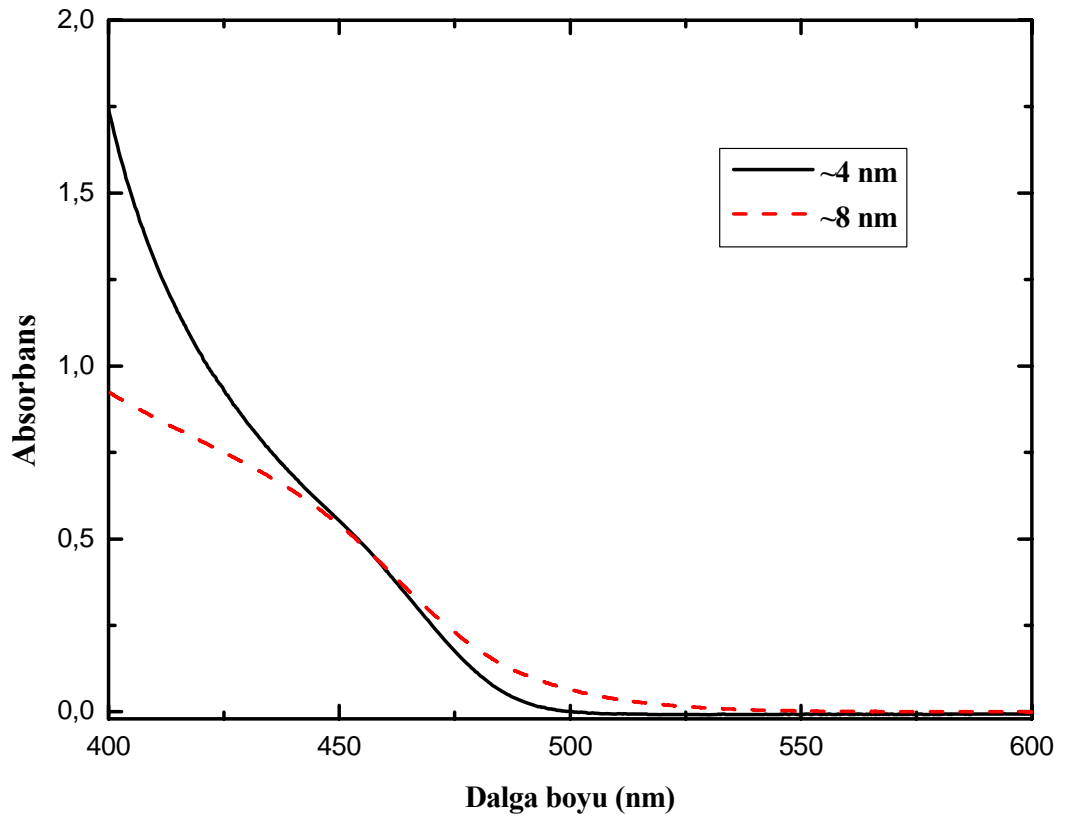
ESR sinyalleri iki şekilde elde edilir. Birincisinde; sabit bir dış manyetik alanda radyasyon frekansı değiştirilerek rezonans enerji absorpsiyon değerlerinin kaydedilmesi ile ESR sinyalleri oluşturulur. İkincisinde ise sabit bir frekansta manyetik alanın değiştirilmesi ile elde edilir. Bu yöntemlerden ikincisi daha yaygın olarak kullanılmaktadır. ESR spektrumları x eksenini boyunca manyetik alana karşı rezonansın neden olduğu alan pikleri ile çizilir. ESR spektrumunda genellikle absorpsiyonun birinci türevi kullanılır (Christian 1986).

Kumarin 120 ile CdS arasındaki etkileşimde bir elektron transferinin gerçekleşip gerçekleşmediğini anlamak için ESR spektroskopisi tekniği ile Kumarin 120, koloidal CdS çözeltisi ve Kumarin 120 ile CdS'ün birlikte bulunduğu çözeltilerin ESR spektrumları alındı.

4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1 Kolloidal CdS yarıiletkeni ve kumarin120 (C120)'nin karakterizasyonu

Boya bileşikleri ile farklı partikül boyutuna sahip kolloidal yarıiletkenlerin fotosensitizasyonu çalışmasında, yarıiletken nanopartiküllerin büyüklüğüne bağlı olarak optik özellikleri değişiklik göstermektedir. Bu nedenle partikül büyüklüğü ~4 nm ve ~8 nm olan kolloidal yarıiletken CdS çözeltileri ilk olarak sentezlendi ve spektroskopik yöntemlerle karakterizasyonu gerçekleştirildi. Sentezlenen bu farklı büyüklükteki CdS yarıiletken nanopartiküllerinin absorpsiyon spektrumları Şekil 4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.1.1. Partikül büyüklükleri ~4 nm ve ~8 nm olan CdS'ün absorpsiyon spektrumları

Kolloidal nanopartiküllerin boyutları uyarılmış Bohr çapına yaklaştığı zaman kuantum hapsetme etkisinden dolayı enerjide maviye kayma gözlenir. Şekil 4.1.1’de verilen absorpsiyon spektrumları dikkate alındığında kuantum büyüklük etkisinden dolayı CdS nanopartiküllerinin büyüklüğündeki değişim ile absorpsiyon spektrumlarında bir kaymanın olduğu görülmektedir.

Kolloidal yarıiletken CdS partiküllerinin boyutunu belirlemek için Brus eşitliğinden yararlanmıştır (Brus 1984). L.E. Brus, nanokristallerinin partikül büyüklüğünü absorpsiyon spektrumundan belirleyen denklemi 1984’de önermiştir. *Etkin kütle yaklaşımı* (EMA) da denen bu denklem (4.1) kuantum kuyu yaklaşımı ve atomlar arası coulomb etkileşimlerine dayanmaktadır.

$$\Delta E = \underbrace{\left(\frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \right)}_A \underbrace{\left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right)}_B - 1,8 \underbrace{\frac{e^2}{\epsilon_{CdS} 4\pi\epsilon_0 R}}_C \quad \text{EMA (4.1.)}$$

Burada A, B ve C sırasıyla bandgap farkı, kuantum kuyu yaklaşımı ve coulomb etkileşimleridir. CdS çekirdeği için aşağıdaki terimler kullanılmıştır.

$$\Delta E = E_{nanokristal} - E_{Bulk}$$

$m_e=0,3m_0$; Elektronun etkin kütlesi

$m_h=0,8m_0$; Boşluğun etkin kütlesi

$m_0=9,109 \times 10^{-31}$ kg ; Elektronun kütlesi

$\epsilon_{CdS}=5,7$; CdS’ün dielektrik sabiti

$\epsilon_0=8,854 \times 10^{-12}$ F/m ; Boşluğun dielektrik sabiti

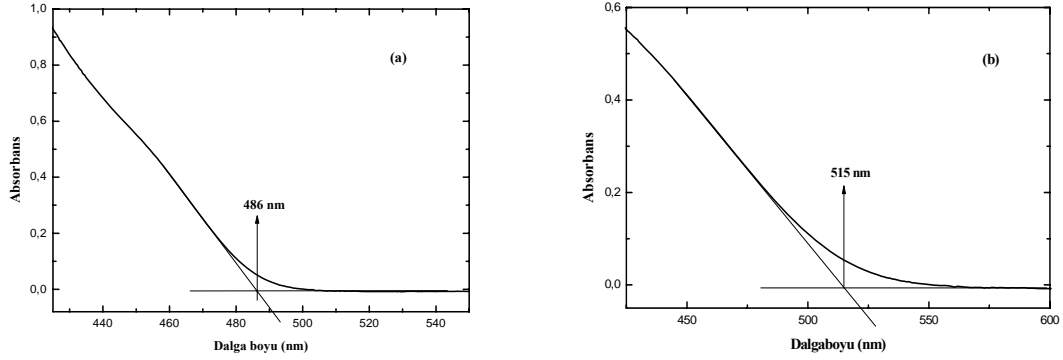
$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,055 \times 10^{-34} [\text{J.s}] \quad \text{veya} \quad 6,582 \times 10^{-16} [\text{eV.s}]$$

h ; $6,626 \times 10^{-34}$ Js ; Planck sabiti

$e=1,602 \times 10^{-19}$ C ; Elektronun yükü

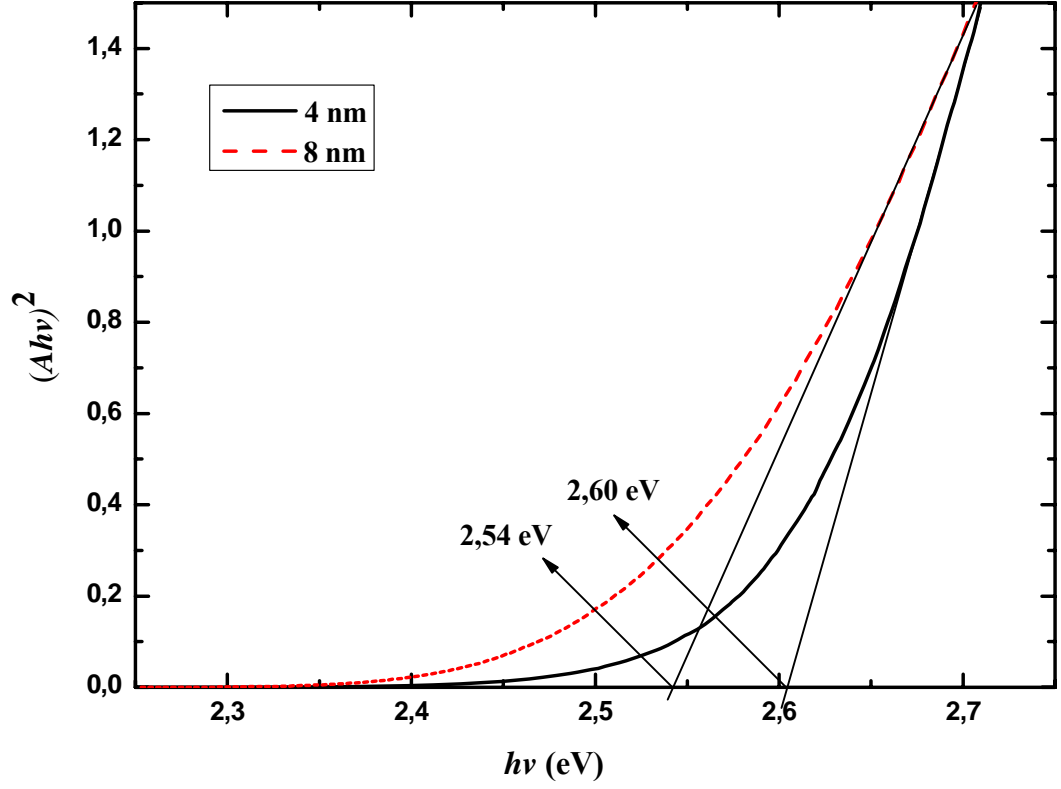
R; Partikül yarıçapı

CdS partiküllerinin bulk enerjisi 2,42 eV iken nanokristallerin enerjisi absorpsiyon spektrumlarından hesaplanır. Örneğin absorpsiyon kenarını bulmak için, öncelikle absorpsiyon eğrisinin üzerindeki lineer bölgeye düz bir çizgi çizilir. Daha sonra referans bölgesine düz bir çizgi çizilerek lineer bölge ile referans bölgenin kesişim noktasından absorpsiyon kenarı belirlenir (Acar 2007). Farklı partikül büyüklüğüne ait CdS'ün absorpsiyon kenarları Şekil 4.2.2'den belirlenmiştir. Absorpsiyon kenarı 486 ve 515 nm olan koloidal çözeltilerin partikül büyüklükleri sırası ile 4,5 ve 8,2 nm olarak hesaplanmıştır.



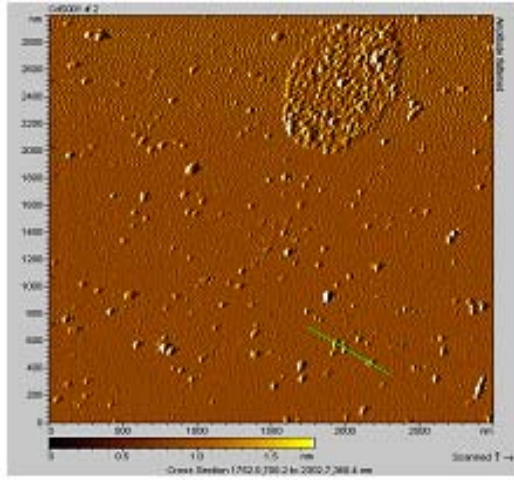
Şekil 4.1.2. Farklı partikül büyüklüğüne ait CdS'ün absorpsiyon açlıarı

Yarıiletkenlerin partikül boyutuyla bandgap enerjileri arasında ters orantı vardır. Azalan partikül boyutuna karşın bandgap enerjisinde artma gözlenir. Tauc eşitliği (1.4)'den faydalanarak yarıiletken CdS'ün bandgap enerjisi belirlenebilir. Bunun için CdS yarıiletkeninin absorpsiyon spektrumlarından yararlanılır. $(Ah\nu)^2$ ye karşılık $h\nu$ grafik edilerek (Şekil 4.1.3) farklı tane boyutuna sahip CdS yarıiletkenlerinin bandgap enerjileri hesaplanır. ~4 nm ve ~8 nm boyutuna sahip CdS nanopartiküllerin bandgap enerjileri sırasıyla 2,60 eV ve 2,54 eV olarak belirlendi. Sonuçlardan da anlaşıldığı gibi partikül boyutunun artması CdS yarıiletkeninin bandgap enerjisinde bir azalmaya neden olmuştur.

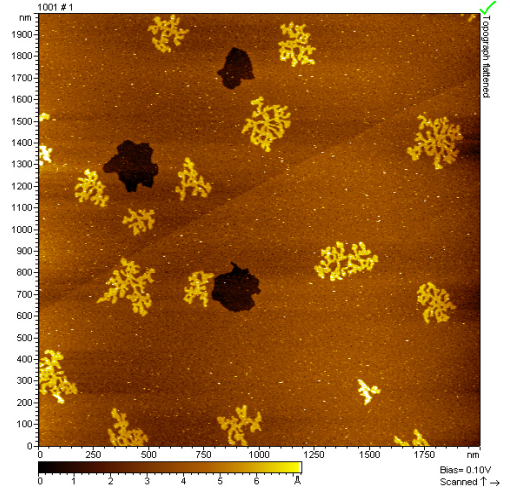


Şekil 4.1.3. CdS'ün farklı partikül boyutu için $(Ahv)^2$ 'nin hv 'ye karşı grafiği

Kolloidal yarıiletken CdS nanopartiküllerinin şekillerini belirlemek için STM görüntüleri alındı. Çözücüsü uçurularak Au (111) yüzeyine depozit edilen CdS nanopartiküllerinin STM görüntüleri Şekil 4.1.4'de verilmiştir.



(a)

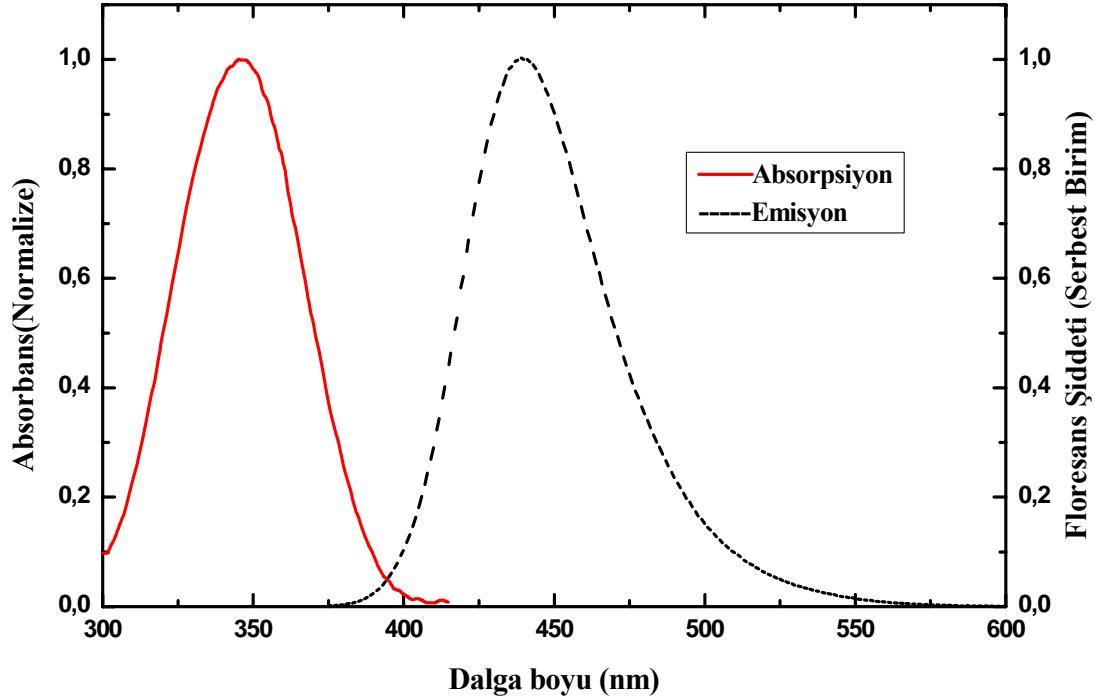


(b)

Şekil 4.1.4 Au (111) substratı üzerindeki koloidal yarıiletken CdS nanopartiküllerinin STM görüntüleri

Şekil 4.1.4.a'daki STM görüntüsüne bakıldığında partikül büyüklüğü ~ 4 nm olan CdS partiküllerinin şekli küresel olarak gözükmektedir. Partikül büyüklüğü ~ 8 nm olan koloidal CdS partiküllerine bakıldığında (Şekil 4.1.4.b) CdS partiküllerinin bir araya gelerek büyük yapıları oluşturduğu gözükmektedir.

Bu tez çalışmasında kullanılan boya bileşiği C120'nin karakterizasyonu için absorpsiyon ve emisyon spektrumları alındı. Spektrumların normalize halleri Şekil 4.1.5'de verilmiştir. C120'nin absorpsiyon ve emisyon band maksimumları sırasıyla 345 nm ve 440 nm olarak belirlendi.



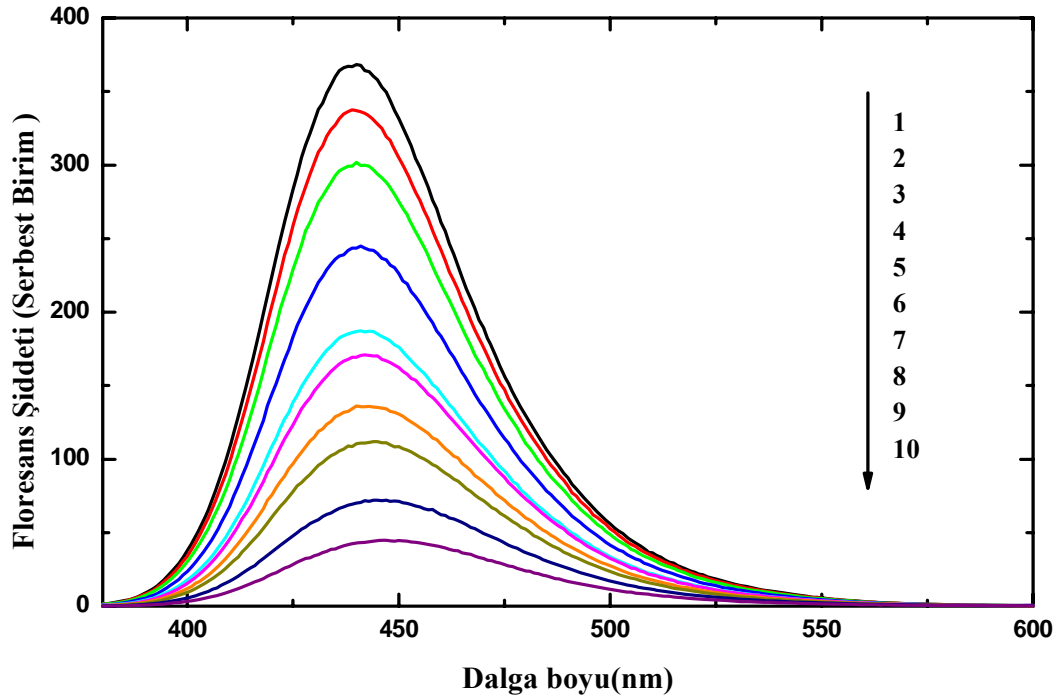
Şekil 4.1.5 C120'nin normalize edilmiş absorpsiyon ve emisyon spektrumları

4.2 CdS tarafından C120'nin floresans şiddetinin kuençleşmesi

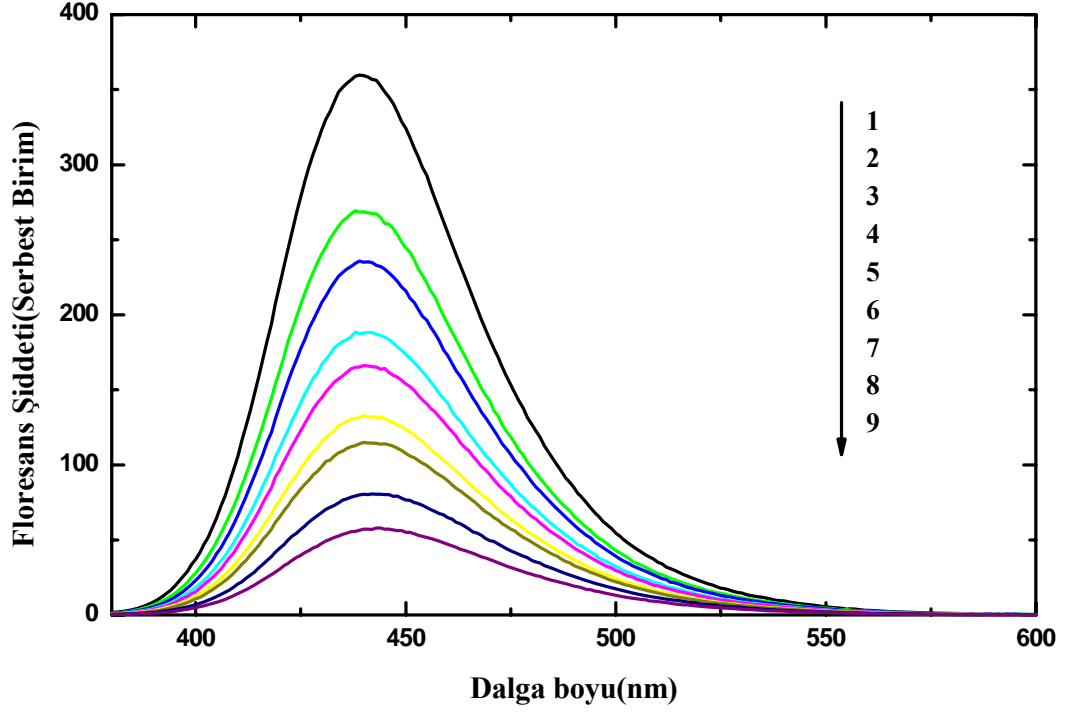
C120'nin floresans özelliği üzerine yarıiletken CdS'ün etkisi floresans spektroskopi tekniği ile incelendi. Bu amaçla belirli bir konsantrasyonda C120 bileşiğinin farklı CdS konsantrasyon değerinde floresans spektrumları alındı. Hem ~ 4 nm hem de ~ 8 nm boyutundaki CdS ortamında gerçekleştirilen bu çalışmaya ait floresans spektrumları sırası ile Şekil 4.2.1 ve 4.2.2'de verilmiştir. Şekil 4.2.1'e bakacak olursak; floresans şiddetinin en yüksek olduğu değer ortamda CdS'ün olmadığı floresans şiddetini göstermektedir. Daha sonra ortama $3,0 \times 10^{-4}$ M ile $6,0 \times 10^{-3}$ M konsantrasyon aralığında CdS ilavesi ile alınan floresans spektrumları dikkate alındığında C120'nin floresans şiddetinde bir azalmanın olduğu görülmektedir. Artan CdS partikül konsantrasyonu C120'nin floresans şiddetini kuençleştiğini göstermektedir. Yani ortamda artan ~ 4 nm boyutundaki CdS nanopartikülleri C120'nin floresans şiddetinde bir kuençleşmeye neden olduğu sonucuna varılmaktadır.

Bu durum Şekil 4.2.2’de verilen ~ 8 nm partikül boyutuna sahip CdS içinde aynıdır. Şekil 4.2.1 ve Şekil 4.2.2’de verilen spektrumlarda C120 konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-6}$ M olarak alınmıştır.

$1,0 \times 10^{-6}$ M C120’nin floresans şiddetinin yaklaşık %82’sinin kuençleşmesi ~ 8 nm boyutundaki CdS’ün $4,0 \times 10^{-3}$ M konsantrasyonunda gerçekleşirken aynı konsantrasyondaki C120’nin floresans şiddetinin %86’sı ~ 4 nm boyutundaki CdS’ün $6,0 \times 10^{-3}$ M konsantrasyonundaki değerinde kuençleştiği belirlenmiştir. Bu durumda ~ 4 nm boyutundaki CdS nanopartiküllerinin ~ 8 nm’ye nazaran daha iyi kuençır olduğu söylenebilir. C120’nin farklı partikül boyutuna sahip CdS ile meydana gelen kuençleşme olayı çeşitli modellere göre incelenerek tartışıldı.



Şekil 4.2.1. Partikül büyüklüğü ~ 4 nm olan CdS’ün farklı konsantrasyonlarında, 25°C ’de su ortamındaki C120’nin ($1,0 \times 10^{-6}$ M) floresans spektrumu: (1) 0 M, (2) $3,0 \times 10^{-4}$ M, (3) $6,0 \times 10^{-4}$ M, (4) $1,2 \times 10^{-3}$ M, (5) $1,8 \times 10^{-3}$ M, (6) $2,4 \times 10^{-3}$ M, (7) $3,0 \times 10^{-3}$ M, (8) $3,6 \times 10^{-3}$ M, (9) $4,8 \times 10^{-3}$ M, (10) $6,0 \times 10^{-3}$ M. Uyarılma dalga boyu 325 nm



Şekil 4.2.2. Partikül büyüklüğü ~ 8 nm olan CdS'ün farklı konsantrasyonlarında, 25°C 'de su ortamındaki C120'nin ($1,0 \times 10^{-6}$ M) floresans spektrumu:(1) 0 M, (2) $4,0 \times 10^{-4}$ M, (3) $8,0 \times 10^{-4}$ M, (4) $1,2 \times 10^{-3}$ M, (5) $1,6 \times 10^{-3}$ M, (6) $2,0 \times 10^{-3}$ M, (7) $2,4 \times 10^{-3}$ M, (8) $3,2 \times 10^{-3}$ M, (9) $4,0 \times 10^{-3}$ M. Uyarılma dalga boyu 325 nm

Bu floresans kuençleşme olayı eşitlik 1.1'de verilen Stern-Volmer denklemi dikkate alınarak incelendi. Öncelikle kuençleşme olayının türünü belirlemek amacıyla I_0/I oranına karşı kuençirimin konsantrasyonu [CdS] grafik edilerek kuençleşmenin dinamik olarak mı yoksa statik olarak mı gerçekleştiği belirlendi. Bu maksatla ~ 4 nm ve ~ 8 nm partikül büyüklüğündeki CdS ortamında gerçekleşen kuençleşme olayı için oluşturulan Stern-Volmer grafiklerinin deneysel verileri Çizelge 4.2.1 ve 4.2.2'de verilmiştir. Çizelge 4.2.1 ve 4.2.2 için çizilen Stern-Volmer grafikleri Şekil 4.2.3 ve 4.2.4'de verilmiştir.

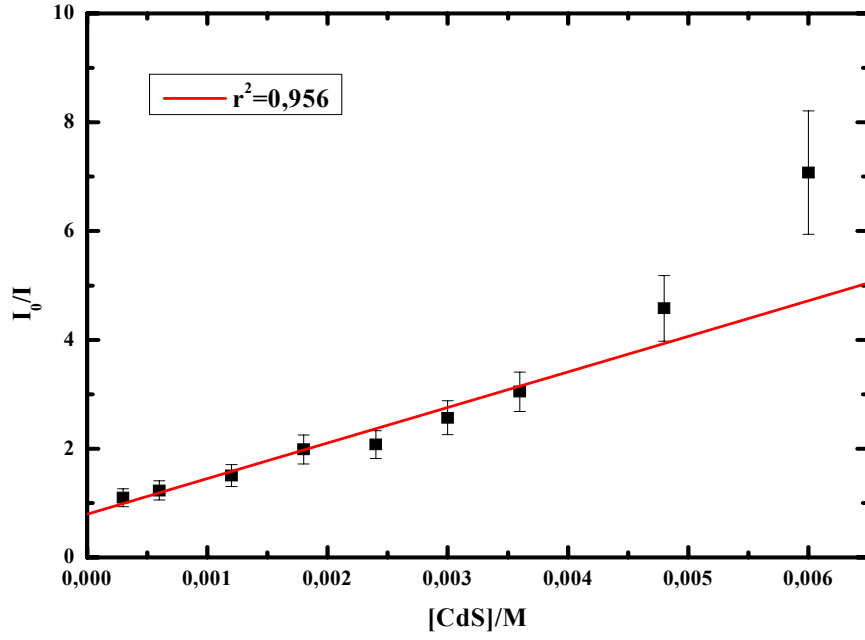
Çizelge 4.2.1. Partikül boyutuna ~4 nm olan kuençir konsantrasyonuna karşı C120'nin floresans şiddeti

[CdS] $\times 10^{-3}$ (M)	I_0/I
0,30	1,10 $\pm 0,17$
0,60	1,23 $\pm 0,18$
1,20	1,50 $\pm 0,20$
1,80	1,99 $\pm 0,27$
2,40	2,08 $\pm 0,25$
3,00	2,57 $\pm 0,31$
3,60	3,05 $\pm 0,37$
4,80	4,58 $\pm 0,61$
6,00	7,07 $\pm 1,13$

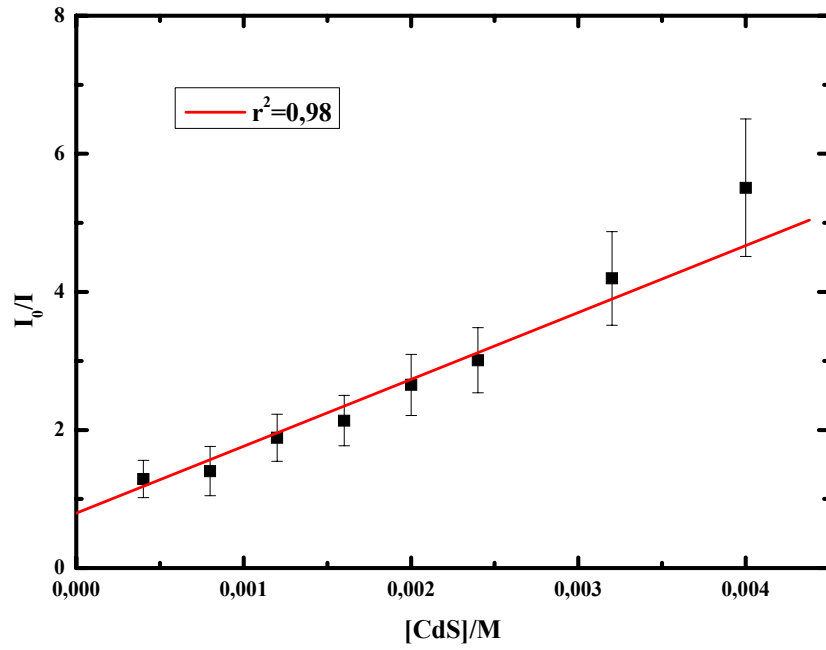
Çizelge 4.2.2. Partikül boyutuna ~8 nm olan kuençir konsantrasyonuna karşı C120'nin floresans şiddeti

[CdS] $\times 10^{-3}$ (M)	I_0/I
0,40	1,29 $\pm 0,27$
0,80	1,40 $\pm 0,36$
1,20	1,89 $\pm 0,34$
1,60	2,14 $\pm 0,34$
2,40	2,65 $\pm 0,44$
2,40	3,01 $\pm 0,47$
3,20	4,20 $\pm 0,68$
4,00	5,51 $\pm 1,00$

Çizilen grafiklerin lineer olması kuençleşmenin kesin olarak dinamik kuençleşme olduğunu kanıtlamaz. Bu nedenle kuençleşmenin sıcaklığa bağlı olarak çalışılması gerekmektedir. Çünkü sıcaklık artışı ile difüzyon katsayısı artacağından bimoleküler sabitlerinin artması beklenir. Bu durumda artan sıcaklıkla Stern-Volmer eğrilerinin eğiminde bir artış gerçekleşirse kuençleşmenin dinamik olarak gerçekleştiği söylenebilir.



Şekil 4.2.3. Su ortamında C120'nin artan CdS (~4 nm) konsantrasyonuna karşı çizilen Stern-Volmer grafiği



Şekil 4.2.4. Su ortamında C120'nin artan CdS (~8 nm) konsantrasyonuna karşı çizilen Stern-Volmer grafiği

Şekil 4.2.3 ve 4.2.4'deki Stern-Volmer grafiklerine bakıldığında CdS'ün yüksek konsantrasyonlarına çıkıldığında Stern-Volmer verilerinde lineerlikten sapmaların olduğu gözükmemektedir. Partikül boyutu ~4 nm olan CdS için yapılan sıcaklık çalışması verileri Çizelge 4.2.3-4.2.8'de verilmiştir. Sıcaklık çalışmasına ait Stern-Volmer eğrileri Şekil 4.2.5'de verilmiştir.

Çizelge 4.2.3. 5⁰C'de kuençır konsantrasyonuna karşı C120'nin floresans şiddeti

[CdS] x10 ⁻³ (M)	I ₀ /I
0,60	1,070 ±0,013
1,20	1,297 ±0,057
2,40	1,673 ±0,100
3,60	2,353 ±0,163
6,00	4,145 ±0,282

Çizelge 4.2.4. 15⁰C'de kuençır konsantrasyonuna karşı C120'nin floresans şiddeti

[CdS] x10 ⁻³ (M)	I ₀ /I
0,60	1,073 ±0,027
1,20	1,297 ±0,036
2,40	1,696 ±0,067
3,60	2,361 ±0,110
6,00	4,170 ±0,248

Çizelge 4.2.5. 25⁰C’de kuençır konsantrasyonuna karşı C120’nin floresans şiddeti

[CdS] x10 ⁻³ (M)	I ₀ /I
0,60	1,088 ±0,125
1,20	1,323 ±0,121
2,40	1,736 ±0,142
3,60	2,452 ±0,189
6,00	4,365 ±0,356

Çizelge 4.2.6. 35⁰C’de kuençır konsantrasyonuna karşı C120’nin floresans şiddeti

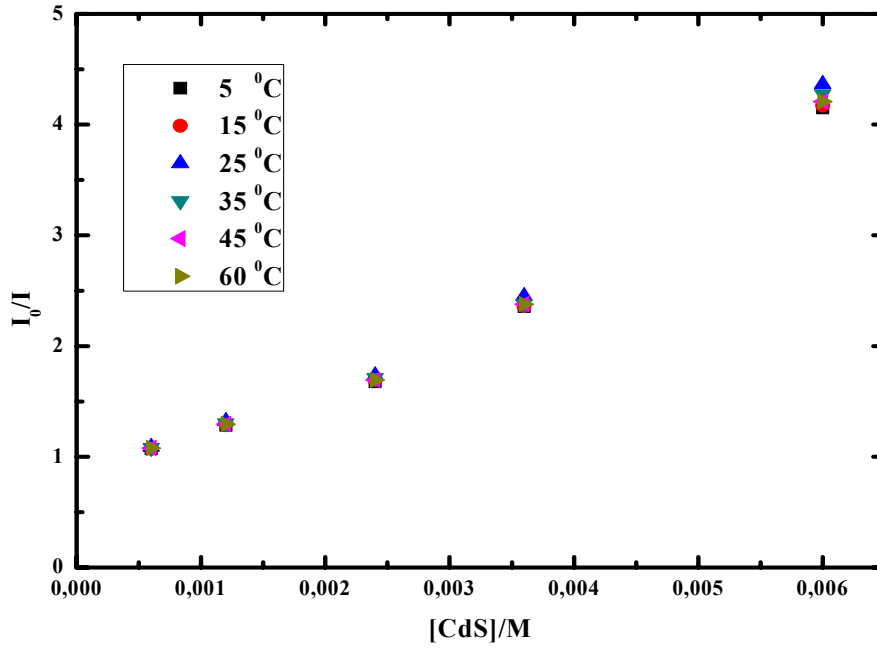
[CdS] x10 ⁻³ (M)	I ₀ /I
0,60	1,081 ±0,096
1,20	1,301 ±0,089
2,40	1,711 ±0,108
3,60	2,382 ±0,154
6,00	4,276 ±0,271

Çizelge 4.2.7. 45⁰C’de kuençır konsantrasyonuna karşı C120’nin floresans şiddeti

[CdS] x10 ⁻³ (M)	I ₀ /I
0,60	1,077 ±0,078
1,20	1,295 ±0,074
2,40	1,694 ±0,029
3,60	2,378 ±0,008
6,00	4,207 ±0,045

Çizelge 4.2.8. 60⁰C’de kuençır konsantrasyonuna karşı C120’nin floresans şiddeti

[CdS] x10 ⁻³ (M)	I ₀ /I
0,60	1,077 ±0,060
1,20	1,296 ±0,049
2,40	1,699 ±0,071
3,60	2,397 ±0,071
6,00	4,288 ±0,178



Şekil 4.2.5 Sıcaklığa karşı çizilen Stern-Volmer grafiği

Bu grafiğe bakıldığında, 5-60⁰C arasındaki sıcaklık artışı ile Stern-Volmer eğrilerinde kayda değer herhangi bir artışın olmadığı gözükmektedir. Bu nedenle C120-CdS arasında gerçekleşen kuençleşmenin dinamik olmadığı söylenebilir. Partikül büyüklüğü ~8 nm olan CdS için yapılan sıcaklık çalışmasında koloidal CdS çözeltisinin stabilizesini kaybettiği görülmüştür.

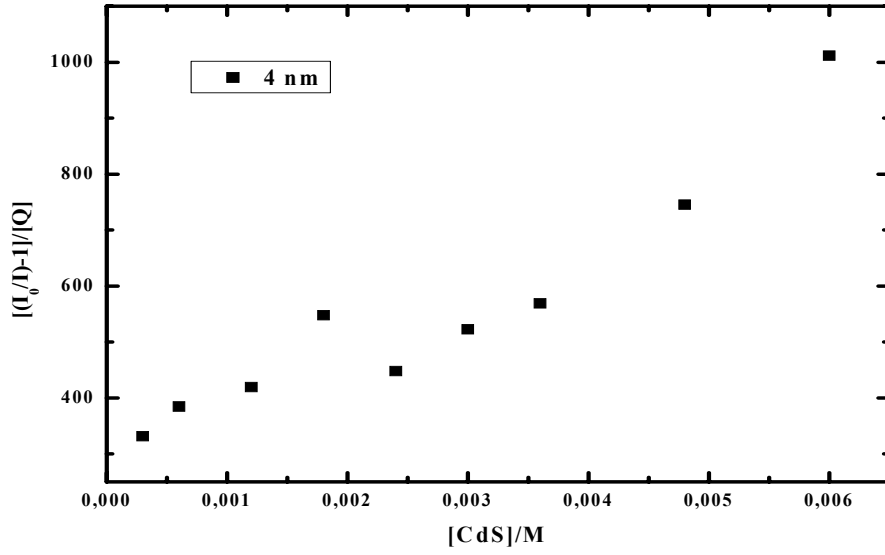
Kuençleşme olayında bazı floroforlar, kuençir ile hem çarpışma hem de kompleks oluşturma sonucunda kuençleşme gerçekleştirebilir. Stern-Volmer eğrisinde y eksenini boyunca içbükey eğrisinin oluşması akla dinamik ve statik kuençleşmenin bir arada olduğu durumu akla getirir. Aynı florofor için oluşan dinamik ve statik kuençleşme denklemleri 1.2 ve 1.3’de verilmiştir. Denklem 1.3’e göre $[(I_0/I)-1]/[CdS]$ ’ya karşı kuençir konsantrasyonu $[CdS]$ verileri Çizelge 4.2.9 ve 4.2.10’da verilmiştir. Çizelge 4.2.9 ve 4.2.10’daki veriler için çizilen grafikler Şekil 4.2.6 ve 4.2.7’de verilmiştir. Şekil 4.2.6 ve 4.2.7’de verilen Stern-Volmer eğrilerinin lineer olmaması ve korelasyonun düşük olması bize dinamik ve statik kuençleşmenin bir arada bulunmadığını gösterir.

Çizelge 4.2.9. C120’nin CdS partikülleri (~4 nm) ile statik-dinamik kuençleşmesi

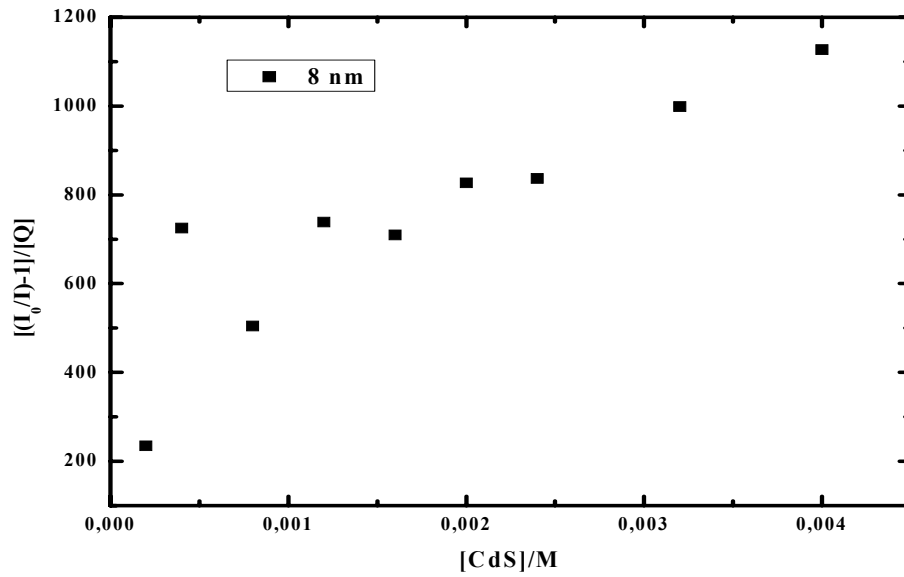
$[CdS] \times 10^{-3} (M)$	$[(I_0/I)-1]/[CdS] M^{-1}$
0,30	331,46
0,60	384,76
1,20	419,40
1,80	547,71
2,40	447,97
3,00	522,58
3,60	568,96
4,80	745,60
6,00	1011,93

Çizelge 4.2.10. C120’nin CdS partikülleri (~8 nm) ile statik-dinamik kuençleşmesi

$[CdS] \times 10^{-3} (M)$	$[(I_0/I)-1]/[CdS] M^{-1}$
0,40	725,29
0,80	504,26
1,20	738,50
1,60	709,66
2,00	826,73
2,40	836,74
3,20	998,57
4,00	1127,30



Şekil 4.2.6. C120'nin floresans şiddetinin kuençleşmesi için Stern-Volmer Grafiği

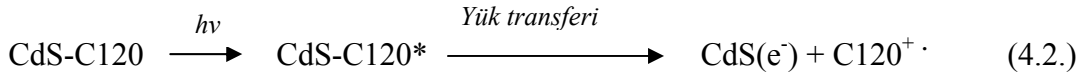


Şekil 4.2.7. C120'nin floresans şiddetinin kuençleşmesi için Stern-Volmer Grafiği

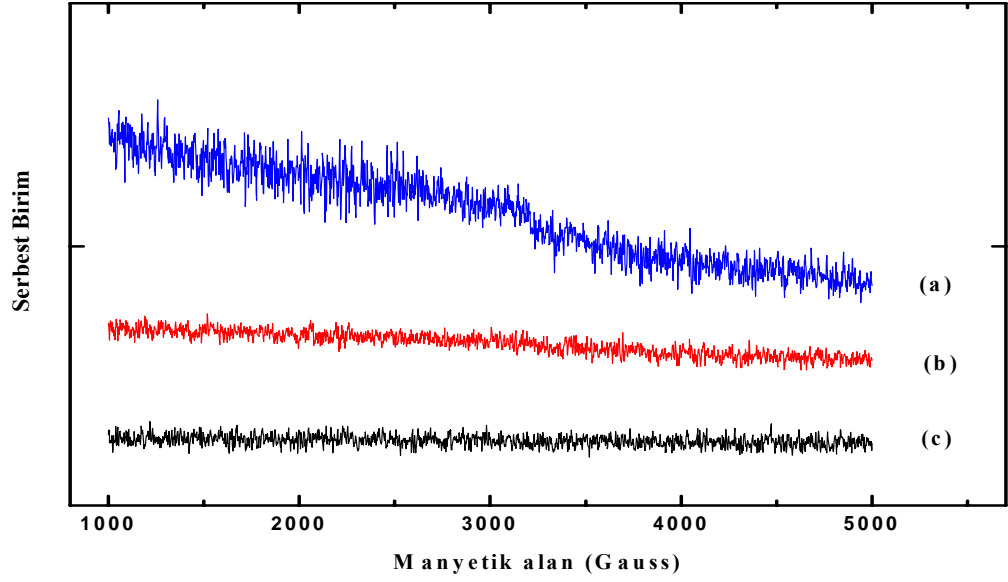
Şekil 4.2.1 ve 4.2.2’de görülen floresans şiddetindeki azalma; C120 bileşikleri ile kolloidal yarıiletken CdS partikülleri arasında enerji transferi, ara yüzeyler arasında elektron transferi ve floresans özelliği olmayan komplekslerin oluşumundan kaynaklanabileceği daha önceki çalışmalarda ifade edilmiştir (Zhang *et al.*2003).

~4 nm ve ~8 nm partikül boyutuna sahip CdS yarıiletkenlerinin bandgap enerjileri ($\Delta E_{(4 \text{ nm})}=2,60 \text{ eV}$ ve $\Delta E_{(8 \text{ nm})}=2,54 \text{ eV}$) C120’nin singlet uyarılma enerjisinden ($\Delta E=3,80 \text{ eV}$) daha küçük olduğu için Şekil 4.2.1 ve 4.2.2’de gerçekleşen kuençleşmenin enerji transferinden kaynaklandığı söylenebilir.

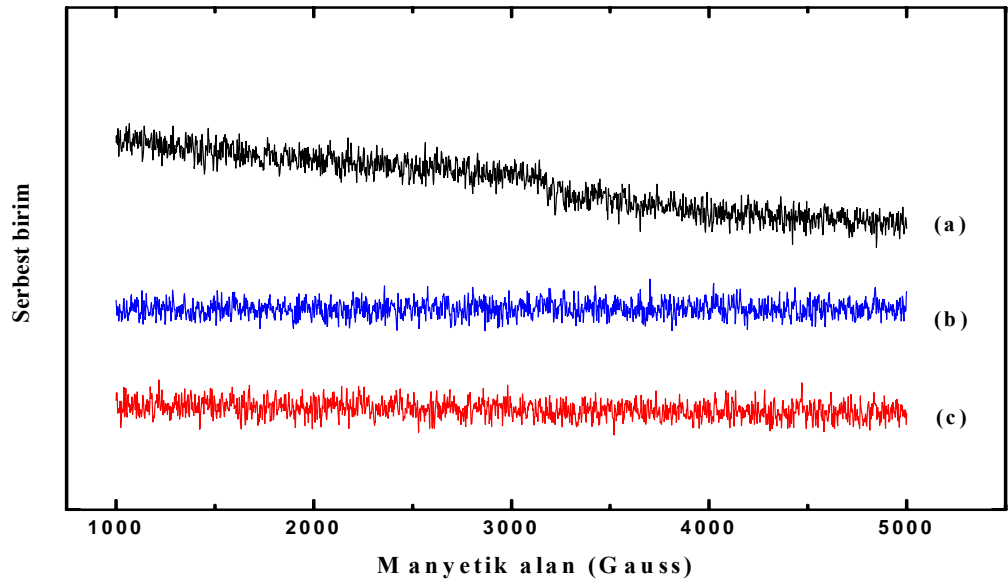
Şekil 4.2.1 ve 4.2.2’de gerçekleşen kuençleşme, C120’nin singlet uyarılmış halinden kolloidal yarıiletken CdS’ün iletkenlik bandına elektron transferi sonucunda oluşabilir. Bu durum aşağıdaki gibi ifade edilebilir.



Eğer C120’nin floresans şiddeti bir elektron transferi ile azalıyorsa bu durumda C120’nin radikalik katyonu oluşması gerekir. Bu durumu aydınlatmak için ESR (elektron spin rezonans) spektroskopisi tekniğinden faydalanılmıştır. Çünkü oluşulacak bu radikalik katyonların bu teknikle belirlenmesi oldukça kolaydır. Oluşabilecek bu radikaller ESR spektrumlarında spesifik bir şekilde ortaya çıkacaktır. Bu maksatla ~4 nm ve ~8 nm partikül boyutuna sahip CdS ile C120 bileşiğinin ESR spektrumları alındı. Bu spektrumlar sırası ile Şekil 4.2.8 ve 4.2.9’da verilmiştir.



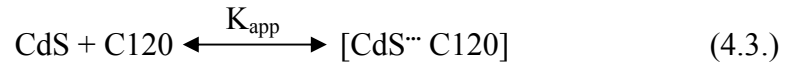
Şekil 4.2.8. (a) $6,0 \times 10^{-3}$ M kolloidal CdS (~ 4 nm)/Su çözeltisi içerisinde $1,0 \times 10^{-6}$ M C120 (b) $6,0 \times 10^{-3}$ M kolloidal CdS (~ 4 nm)/Su çözeltisi (c) $1,0 \times 10^{-6}$ M C120 örneklerinin ESR spektrumları



Şekil 4.2.9. (a) $4,0 \times 10^{-3}$ M kolloidal CdS (~ 8 nm)/Su çözeltisi içerisinde $1,0 \times 10^{-6}$ M C120 (b) $4,0 \times 10^{-3}$ M kolloidal CdS (~ 8 nm)/Su çözeltisi (c) $1,0 \times 10^{-6}$ M C120 örneklerinin ESR spektrumları

ESR çalışmasında öncelikle C120'nin, ardından CdS'ün ve son olarak C120-CdS çözeltilerinin ESR spektrumları alınmıştır. Şekil 4.2.8 dikkate alındığında (a) C120-CdS çözeltisi, (b) ~ 4 nm boyutundaki kolloidal CdS çözeltisi ve (c) C120 çözeltilerine ait ESR spektrumlarını birbiri ile kıyasladığımızda herhangi bir farkın olmadığı görülmektedir. Bu durum Şekil 4.2.9'da verilen ~8 nm boyutundaki CdS-C120 etkileşimi içinde aynıdır. Hem Şekil 4.2.8 hem de Şekil 4.2.9'daki ESR spektrumları, C120 ile CdS arasındaki kuençleşmenin C120'nin singlet uyarılmış halinden kolloidal yarıiletken CdS'ün iletkenlik bandına elektron transferinden kaynaklanmadığını göstermektedir. Çünkü radikallerin ESR spektrumu oldukça şiddetli ve belirgindir.

C120'nin floresans şiddetindeki azalmanın bir diğer önemli sebebi C120-CdS arasında floresans özelliği olmayan bir kompleksin oluşması durumu olabilir. Bu durum için önerdiğimiz mekanizma



şeklindedir. Burada K_{app} CdS ile C120 arasındaki birleşme sabitidir. Önerilen bu mekanizma CdS'ün belirli konsantrasyon değerlerinde C120'nin CdS yüzeyinde adsorplandığını göstermektedir. K_{app} 'yi belirlemek amacıyla floresans kuençleşme verilerinden faydalanılabilir. Bu durumla ilgili literatürde pek çok değerlendirme vardır (Kamat 1989). Kamat ve Fox'un yaklaşımı dikkate alınarak, C120'nin kolloidal CdS içerisinde gözlenen floresans şiddeti ($I_{f(\text{obsd})}$), adsorplanan C120 moleküllerinin floresans şiddeti (I'_f) ve adsorplanmayan C120'nin floresans şiddeti (I_f^0) arasında bir ilişki kurulabilir. Bu ilişki aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$I_{f(\text{obsd})} = (1 - \alpha) I_f^0 + \alpha I'_f \quad (4.4)$$

Burada α , CdS ile C120 arasında birleşme derecesini ifade etmektedir. CdS'ün yüksek konsantrasyonları ($[\text{CdS}] \gg [\text{C120}]$) için α yerine aşağıdaki denklem

$$\alpha = K_{\text{app}}[\text{CdS}] / (1 + K_{\text{app}}[\text{CdS}]) \quad (4.5)$$

yazılabilir. Bu durumda denklem 4.4.

$$\frac{1}{I_f^0 - I_{f(obsd)}} = \frac{1}{I_f^0 - I_f'} + \frac{1}{K_{app}(I_f^0 - I_f')[CdS]} \quad (4.6)$$

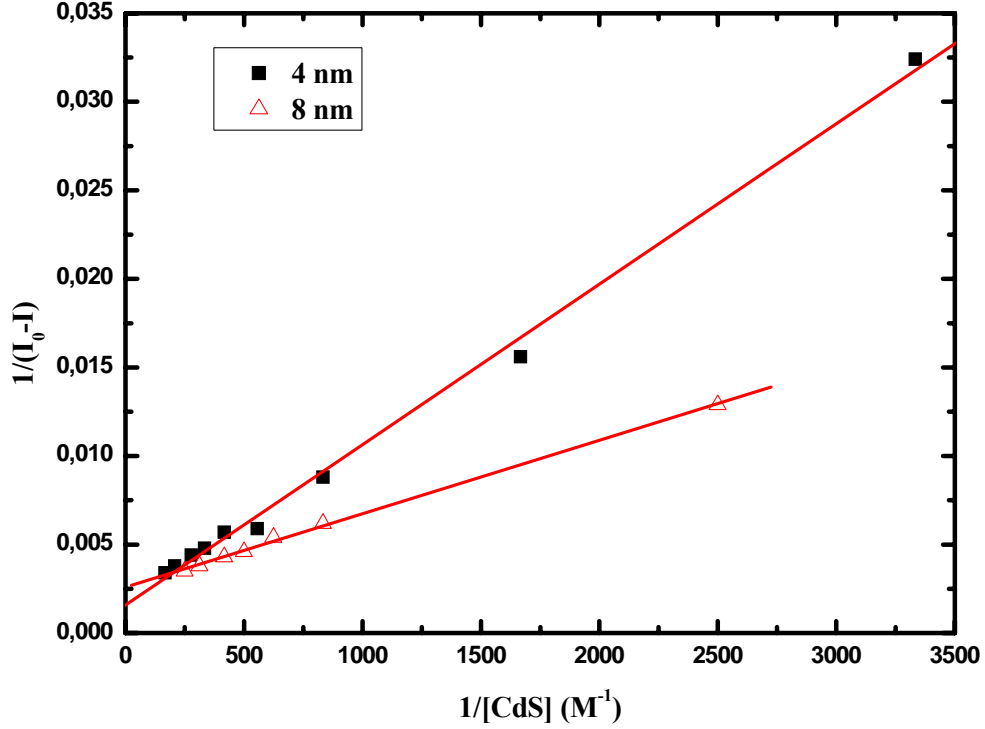
şekline dönüşür. Eşitlik 4.6'dan faydalanarak C120 ile CdS partikülleri arasında floresans özelliği olmayan bir kompleksin oluşup oluşmadığı hakkında bilgi edinilebilir. Burada eğer bir kompleks oluşuyorsa $1/[CdS]$ ile $1/(I_f^0 - I_{f(obsd)})$ arasında çizilecek grafiğin lineer olması gerekmektedir (He 2000). Kamat denklemi için çizilecek olan grafiklerin verileri Çizelge 4.2.11. ve 4.2.12.'de verilmiştir. ~4 nm ve ~8 nm partikül boyutuna sahip CdS için çizilen Kamat grafikleri Şekil 4.2.10'da verilmiştir.

Çizelge 4.2.11. Partikül boyutu yaklaşık olarak ~4 nm olan CdS için Kamat denkleminin verileri

$1/[CdS] (M^{-1})$	$1/(I_0-I)$
3333,33	0,0324
1666,67	0,0156
833,33	0,0088
555,56	0,0059
416,67	0,0057
333,33	0,0048
277,78	0,0044
208,33	0,0038
166,67	0,0034

Çizelge 4.2.12. Partikül boyutu yaklaşık olarak ~8 nm olan CdS için Kamat denkleminin verileri

$1/[CdS] (M^{-1})$	$1/(I_0-I)$
2500,00	0,0129
833,33	0,0062
625,00	0,0054
500,00	0,0046
416,67	0,0043
312,50	0,0038
250,00	0,0035



Şekil 4.2.10 Kolloidal CdS konsantrasyonuna karşılık C120'nin $1/(I_0-I)$ ile ilişkisi 25⁰C ($r^2=0,99$)

~4 ve ~8 nm partikül boyutuna sahip CdS için çizilen Kamat eğrilerinin lineer olduğu gözükmemektedir. Bu eğrilerin y eksenini kestiği noktadan $1/(I_f^0 - I_f')$, eğiminden $1/(I_f^0 - I_f')K_{app}$ değerleri belirlenir ve bu değerlerden de K_{app} değerleri hesaplanır. CdS çözeltilerinin en yüksek konsantrasyonları için K_{app} değerleri denklem 4.5'de yerine konarak α değerleri belirlenir. ~4 nm ve ~8 nm partikül boyutuna sahip CdS'ün K_{app} değerleri sırasıyla 130,3 M⁻¹ ve 624,3 M⁻¹ olarak belirlendi. ~4 nm ve ~8 nm partikül boyutuna sahip CdS ile C120 arasındaki birleşme dereceleri (α) ise sırası ile 0,51 ve 0,71 olarak belirlendi. Bu değerler kolloidal CdS ile C120 arasında bir etkileşimin olduğunu göstermektedir. Sonuç olarak Şekil 4.2.1 ve 4.2.2'deki kuençleşme, C120 ile CdS arasında floresans özelliği olmayan bir kompleks oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu kompleks oluşumu floresans yaşam ömürleri bakımından da irdelenebilir.

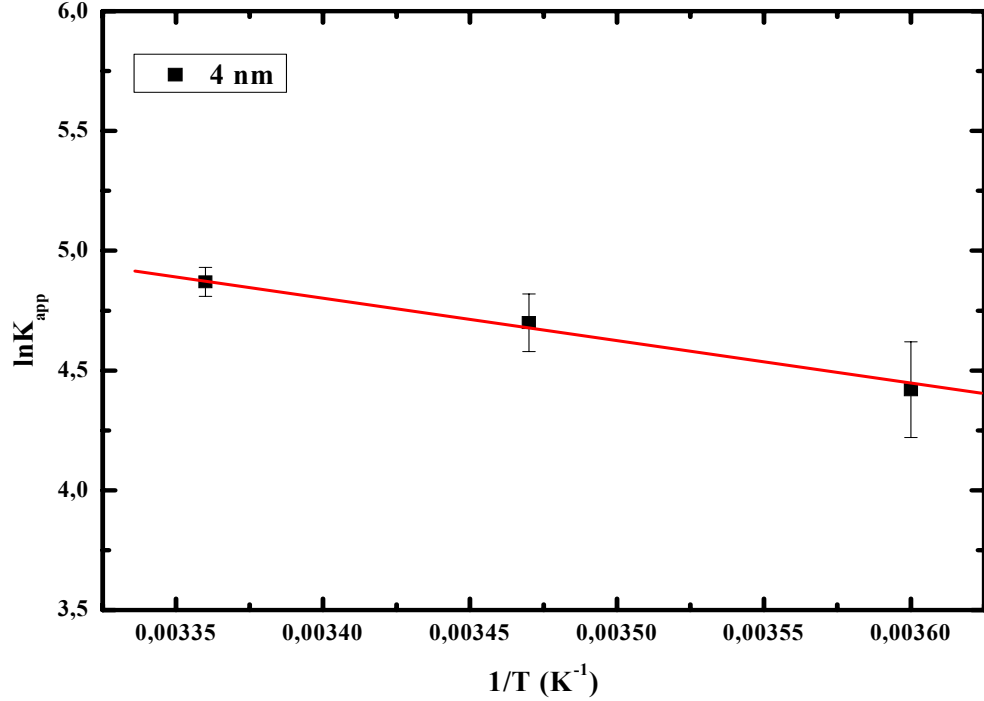
C120'nin CdS partiküllerinin yüzeyine adsorpsiyonu bir denge olayı olarak denklem 4.2'de verilmiştir. Bu denge sabiti K_{app} 'nin sıcaklıkla değişimi van't Hoff denklemi 4.7 ile incelenebilir.

$$\ln K_{app} = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (4.7.)$$

Denklem 4.6'deki ΔH sistemin entalpi değişimi, ΔS sistemin entropi değişimi, R (1,987 kal/Kmol) gaz sabiti ve T (K) sıcaklığı ifade etmektedir. Sıcaklıkla değişen K_{app} değerleri Van't Hoff denklemiyle incelendiğinde $\ln K_{app}$ 'ye karşı $1/T$ grafik edilerek ΔH ve ΔS değerleri hesaplanabilir. Partikül büyüklüğü ~ 4 nm olan CdS için van't Hoff grafiği Şekil 4.2.11 de verilmiştir ve bu grafikten hesaplanan ΔH ve ΔS değerleri Çizelge 4.2.13'de gösterilmiştir. Entalpinin pozitif olması bize C120'nin kolloidal CdS partiküllerinin yüzeyine adsorpsiyonu prosesinin endotermik olarak gerçekleştiğini göstermiştir.

Çizelge 4.2.13. Denge sabiti K_{app} 'nin sıcaklıkla değişimi

T (K)	$K_{app} \times 10^2 (M^{-1})$	ΔS (kal/Kmol)	ΔH (kkal/mol)
278	$0,85 \pm 0,16$	$22,17 \pm 1,48$	$3,70 \pm 0,43$
288	$1,10 \pm 0,13$		
298	$1,30 \pm 0,07$		



Şekil 4.2.11 Kolloidal CdS yarıiletkeni ile C120 etkileşimi için van't Hoff grafiği

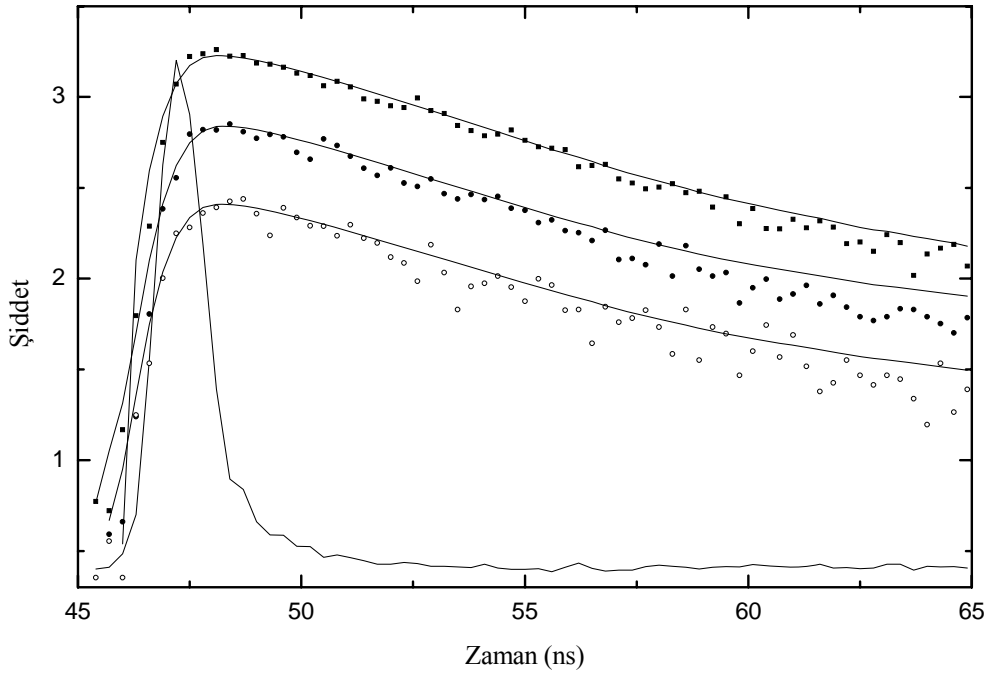
4.3 Floresans yaşam ömürlerinin ölçümü

Floresans yaşam sürelerinin ölçümü, kolloidal yarıiletken-boya bileşiklerinin etkileşiminin anlaşılmasında faydalıdır. Bu çalışmada C120'nin floresans yaşam ömürleri üzerine CdS'ün etkisi incelendi. C120, single-exponansiyel yaşam ömrüne sahiptir. Fakat CdS içeren C120 çözeltisi biexponansiyeldir. Biexponansiyel yaşam ömrü, C120'nin uyarılmış hali içinde iki bileşenin olduğunu göstermektedir. İki türün floresans yaşam ömürleri kolloidal CdS üzerine adsorbe olan ve adsorbe olmayan C120'den kaynaklanmaktadır. Adsorbe olan C120'nin floresans yaşam ömrü, adsorbe olmayan C120'nin floresans yaşam ömründen daha küçüktür. Floresans yaşam ömürlerindeki bu düşüş, uyarılmış C120'den kolloidal CdS'ün iletkenlik bandına elektron katılımından veya CdS ile birleşen C120'nin diğer fotofiziksel özelliklerinden kaynaklanmaktadır.

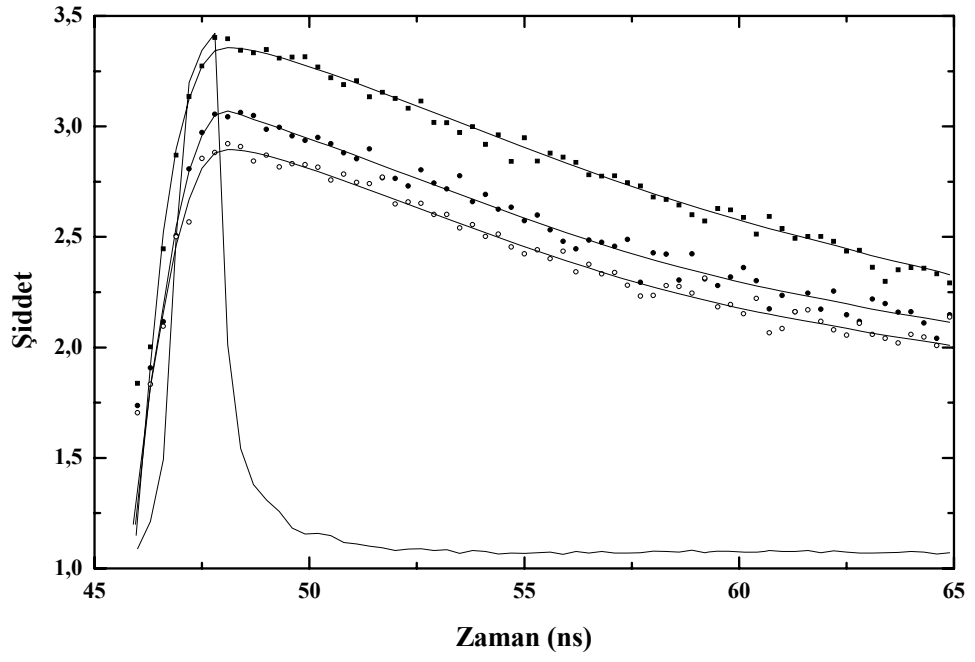
Su ortamında ve koloidal CdS ortamındaki C120'nin floresans ömrü ölçümlerinin değerleri Çizelge 4.3.1.'de verilmiştir. Çizelgeye ait floresans ömrü spektrumları Şekil 4.3.1 ve 4.3.2.'de verilmiştir. C120'nin su içerisindeki floresans ömrü literatürde verilen değerle ($4,8 \pm 1,2$ ns) de uyum içerisinde (Brand 1997).

Çizelge 4.3.1. Partikül büyüklüğü ~ 4 ve ~ 8 nm olan koloidal CdS ortamındaki C120'nin floresans ömrü

~ 4 nm için			~ 8 nm için		
[CdS] $\times 10^{-3}$ (M)	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)	[CdS] $\times 10^{-3}$ (M)	τ_1 (ns)	τ_2 (ns)
0	5,12	0	0	5,12	0
2,40	5,03	0,33	2,40	4,89	0,37
4,80	4,60	0,17	4,00	4,77	0,16



Şekil 4.3.1. Partikül büyüklüğü ~ 4 nm olan CdS için C120'nin Floresans ömrü (■)[CdS]=0,00 M, (●)[CdS]= $2,40 \times 10^{-3}$ M, (○)[CdS]= $4,80 \times 10^{-3}$ M, (—) IRF



Şekil 4.3.2. Partikül büyüklüğü ~8 nm olan CdS için C120'nin Floresans ömrü (■)[CdS]=0,00 M, (●)[CdS]=2,40x10⁻³ M, (○)[CdS]=4,00x10⁻³ M, (—) IRF

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında iki farklı partikül boyutuna sahip kolloidal yarıiletken CdS ile boya bileşiği olan C120 arasındaki fotosensitizasyon çalışmıştır. Sentezlenen CdS partiküllerinin boyutu Brus eşitliği ile yaklaşık olarak 4 ve 8 nm olarak hesaplanmıştır.

Kolloidal CdS partiküllerinin C120'nin floresans şiddeti üzerine etkisi incelenmiştir. CdS'ün artan konsantrasyonu ile C120'nin floresans şiddetinin kuençleştiği görülmüştür. Bu kuençleşme Stern-Volmer eşitliği ile incelendiğinde kuençleşmenin statik etkileşimlerden ileri geldiği görülmüştür. C120'nin floresans şiddetindeki kuençleşmenin enerji transferi, elektron transferi ve floresans özelliği olmayan kompleks oluşumundan kaynaklanabilirliği araştırılmıştır.

C120'nin singlet uyarılma halinden yarıiletken CdS'ün iletkenlik bandına elektron transferi ESR spektroskopisi tekniği ile incelenmiştir. Elektron transferi oluşması durumunda oluşacak olan C120'nin radikalik katyonun ESR piki gözükmediği için C120'nin floresans kuençleşmesi elektron transferinden kaynaklanmamıştır.

C120 ile yarıiletken CdS arasındaki statik etkileşimlerden dolayı C120 moleküllerinin yarıiletken CdS'ün yüzeyine adsorplandığı ve yüzey kompleksi (C120⁺CdS) oluşturduğu görülmektedir. Bu komplekslerin oluşumu için görünen birleşme sabiti K_{app} Kamat-Fox denklemleri ile hesaplandı. Partikül büyüklüğü ~4 ve ~8 nm olan CdS için K_{app} değerleri sırası ile $130,3 M^{-1}$ ve $624,3 M^{-1}$ olarak belirlendi.

Adsorpsiyon olayı denge halinde gerçekleştiği için denge sabitinin sıcaklıkla değişimi de incelenmiştir. van't Hoff denkleminde göre çizilen grafiklerin yorumlanmasıyla ~4 nm için $\Delta H=3,70$ kkal/mol ve $\Delta S=22,17$ kal/Kmol olarak bulunmuş ve adsorpsiyonun endotermik olarak gerçekleştiği belirlenmiştir. Sıcaklık artırıldığında partikül büyüklüğü ~8 nm olan kolloidal çözeltinin stabilitesi kaybolduğu için hesaplamalar yapılamamıştır.

C120'nin floresans ömürü, sulu ortamda single eksponansiyel durulma gösterirken kolloidal CdS içeren ortamda biekspansiyel durulma göstermektedir. Bu da CdS ortamındaki çözeltide iki bileşenin olduğunu gösterir. Bunlar kolloidal CdS yüzeyine adsorplanan ve serbest haldeki C120 molekülleridir. Bu sonuçlar C120'nin floresans şiddetinin kuençleşmesinin floresans özelliği olmayan bir kompleks oluşumundan kaynaklandığını göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Acar.H.F.Y., **2007**. Application of the Brus Equation. Koc üniversitesi (PNR Lab), <http://home.ku.edu.tr/~fyagci/>
- Alphandéry, E., Wals, L.M., Rakovich, Y., Bradley A.L., Donegan, J.F., Gaponik, N., **2004**. Highly efficient Förster resonance energy transfer between CdTe nanocrystals and Rhodamin B in mixed solid films. *Chemical Physics Letters*, 388, 100-104.
- Brand, L., Egelin, C., Zander, C., Drexhage, K.H., Seidel, C.A., **1997**. Single-Molecule Identification of Coumarin-120 by Time-Resolved Fluorescence Detection: Comparison of One- and Two-Photon Excitation in Solution. *J. Phys. Chem. A*, 101, 4313-4321.
- Brus, L.E., **1984**. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *J. Chem. Phys.*, 80 (9) 4403-4409.
- Christian, G.D., O'Reilly, J.E., **1986**. *Instrumental Analysis*. Allyn and Bacon Inc, 933 p, USA
- Chowdhury, P.S., Sen, P., Patra, A., **2005**. Optical properties of CdS nanoparticles and the energy transfer from CdS nanoparticles to Rhodamine 6G. *Chemical Physics Letter*, 413, 311-314.
- Çelebi, N., **2004**. Bazı Kumarin Türevlerinin Solvatasyon Dinamiği ve Elektronik Uyarılmış Halleri Üzerine Çözücülerin Etkileri. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Datta, A., Saha, A., Sinha, A.K., Bhattacharyya, S.N., Chatterjee, S., **2005**. Synthesis of CdS nanoparticles in colloidal state and its possible interaction with tyrosine. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 78, 69-75.
- Hayakawa, T., Selvan, S.T., Nogami M., **2000**. Energy Transfer Between Eu^{3+} Ions and CdS Quantum Dots in Sol-Gel Derived CdS/SiO₂: Eu^{3+} Gel. *Journal of Sol Gel Science and Technology*, 19, 779-783.
- He, X., Zhou, Y., Zhou, Y., Zhang, M., Shen, T., **2000**. Different Interactions between Isomeric Tetrakis-(N-Hexadecylpyridinium) Porphyrins and CdS Nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 225, 128-133.
- Horváth, O., **1999**. Quenching of CdS Fluorescence with Benzyl Alcohol via Transmembrane Diffusion in Dihexadecyl Phosphate Vesicles. *Langmuir*, 15, 279-281.
- Isarov, A.V., and Chrysochoos, J., **1997**. Optical and Photochemical Properties of Nonstoichiometric Cadmium Sulfide Nanoparticles : Surface Modification with Copper(II) Ions. *Langmuir*, 13, 3142-3149.
- Kamat, P. V., **1989**. Photoelectrochemistry in particulate systems. 9. Photosensitized reduction in a colloidal TiO₂ system using anthracene-9-carboxylic acid as the sensitizer. *J. Phys. Chem.*, 93, 859-864.
- Kuczynski, J., Thomas, J.K., **1985**. Photochemical Behavior of Cetyltrimethylammonium Bromide Stabilized Colloidal Cadmium Sulfide: Effects of Surface Charge on Electron Transfer across the Colloid-Water Interface. *Langmuir*, 1, 158-161.

- Lakowicz, J.R., **1986**. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Plenum Press, 256-267 p New York.
- Lakowicz, J.R., **2003**. Topics in Fluorescence Spectroscopy. Kluwer Academic Publishers, 53-67 p New York.
- Li, L., Zhang, Z., Wang, D., Wan, Q., **1997**. The photoinduced electron transfer between hypocrellins and colloidal semiconductors 1. Kinetics of photosensitized reduction in a colloidal CdS system with Hypocrellin A as a sensitizer. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 102, 279-284.
- Liang, J.G., Zang, S.S., Ai, X.P., Ji, X.H., He, Z.K., **2005**. The interaction between some diamines and CdSe quantum dots. *Spectrochimica Acta Part A*, 61, 2974-2978.
- Rossetti, R., Ellison, J.L., Gibson, J.M., Brus, L.E., **1984**. Size effects in the excited electronic states of small colloidal CdS crystallites. *Journal Chemical Physics*, 80, 4466-4469.
- Sookg, A.D., Holler F.J., Nieman T.A., **1998**. Moleküler Lüminesans Spektrometri. Enstrümantal Analiz, Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H. by Harcourt Brace & Company, USA, 357.
- Suppan, P., **1994**. Chemistry and Light, Published by the Royal Society of Chemistry, Cambridge.
- Şişman, İ., **2006**. CdS, CdSe ve CdTe Bileşik Yarıiletken İnce Filmlerinin Aynı Çözeltiden Elektrokimyasal Olarak Au(111) Elektrodu Üzerinde Büyütülmesi ve AFM, STM, XRD ve UV-VIS Spektroskopisi İle Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Torimoto, T., Obayashi, A., Kuwabata, S., Yasuda, H., Mori, H., Yoneyama, H., **2000**. Preparation of Size-Quantized ZnS Thin Films Using Electrochemical Atomic Layer Epitaxy and Their Photoelectrochemical Properties. *Langmuir*, 16, 5820.
- Yang, J., Lin, H., He, Q., Ling, L., Zhu, C., Bai., **2001**. Composition of Hyperbranched Conjugated Polymers with Nanosized Cadmium Sulfide Particles. *Langmuir*, 17 (19), 5978-5983.
- Winter, J.O., Gomez, N., Gatzert, S., Schmidt, C.E., Korgel, B.A., **2005**. Variation of Cadmium Sulfide nanoparticles size and photoluminescence intensity with altered aqueous synthesis conditions. *Colloid and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects*, 254, 147-157.
- Valuer, B., **2001**. Molecular Fluorescence Principles and Applications., Wiley- VCH Verlag GmbH, 387 p, Germany.
- Zhang, H., Zhou, Y., Zhang, M., Shen, T., Li, Y., Zhu, D., **2002**. Photoinduced charge separation across colloidal TiO₂ and fluorescein derivatives. *Journal Phys. Chem. B*, 106, 9597-9603.
- Zhang, H., Zhou, Y., Zhang, M., Shen, T., Li, Y., Zhu, D., **2003**. Photoinduced interaction between fluorescein ester derivatives and CdS colloid. *Journal of Colloid and Interface Science*, 264, 290-295.
- Zhou, Z., Sun, Z., Zhang, X., Zhang, Z., **2001**. Photophysical and photochemical events during the photosensitization of Hypocrellin A on a colloidal CdS semiconductor. *Dyes and Pigments*, 51, 9-14.

ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında Posof'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini İnegöl'de tamamladı. 2000 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2004 yılında mezun oldu. 2004 yılında Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizikokimya bilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı. Halen Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü'nde öğrenci olarak çalışmalarına devam etmektedir.

Dosya adı: Tez 3.doc
Dizin: G:\TAM tez
Şablon: C:\Documents and Settings\Suat Çelik\Application
Data\Microsoft\Templates\Normal.dot
Başlık: 1
Konu:
Yazar: murat
Anahtar Sözcük:
Açıklamalar:
Oluşturma Tarihi: 19.07.2007 10:13:00
Düzeltilme Sayısı: 38
Son Kayıt: 15.08.2007 16:24:00
Son Kaydeden: Suat Çelik
Düzenleme Süresi: 624 Dakika
Son Yazdırma Tarihi: 15.08.2007 16:34:00
En Son Tüm Yazdırmada
Sayfa Sayısı: 64
Sözcük Sayısı: 12.137(yaklaşık)
Karakter Sayısı: 69.185(yaklaşık)