

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**AZA-BODİPY BİLEŞİKLERİNİN İKİ FOTON SOĞURMA VE
FLORESANS ÖZELLİKLERİ**

Birhan UĞUZ

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2012**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

AZA-BODİPY BİLEŞİKLERİNİN İKİ FOTON SOĞURMA VE FLORESANS ÖZELLİKLERİ

Birhan UĞUZ

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ELMALI

Geniş uygulama alanları nedeniyle telekomünikasyon dalga boyu aralığında (1300-1600nm) yüksek iki foton soğurma gösteren yeni bileşiklerin elde edilmesi için yakın kızılötesi bölgede soğurması olan boyar malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu tez çalışması için, Aza-dipirometen bordiflorür (Aza-BODİPY) boyalarının soğurma dalga boylarını kırmızı bölgeye kaydırmak amacıyla Hidroksi Fenil Sübstientli Aza-BODİPY bileşikleri Ankara Üniversitesi Kimya Bölümünde sentezlenmiştir. Sentezlenen bu bileşikler 1 adet OH, 2 adet OH ve 4 adet OH grupları içermektedir. Ayrıca bu bileşiklere NaH ekleyerek tuzlu yapıları elde edilmiştir. Bu sayede Aza-BODİPY ile yan gruplar arasında elektron transferi artırılmıştır. Elde edilen yapıların doğrusal soğurma ve floresans spektrumları alınmıştır. Doğrusal soğurma spektrumlarına göre belirlenen spektral aralıkta bu yapıların iki foton soğurma özellikleri femto saniye atma süreli lazer ve Z-tarama deney düzeneği kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler karşılaştırılarak farklı miktarda OH grubu içeren bileşiklerin ve tuzlarının iki foton soğurmaya, doğrusal soğurmaya ve floresans mekanizmalarına katkıları tartışılmıştır.

Hidroksi Fenil Sübstientli Aza-BODİPY bileşiklerinde OH yan grup miktarı arttıkça soğurma spektrumu maviye kaymıştır. Tuzlu yapının elde edilmesiyle bileşiklerin yakın kızıl ötesi bölgedeki soğurmaları şiddetlenmiştir. OH miktarı ile floresans şiddeti azalırken, floresans dalga boyu kırmızıya kaymıştır. Tuzlu yapılarda ise floresans şiddetleri neredeyse yok olmuştur. Z-Tarama deneyleri yapılan bileşiklerin iki foton soğurma tesir kesitleri (σ_2) en iyi 1200 nm dalga boyunda ve 2.61×10^{15} W/m² şiddetinde elde edilmiştir. Elektron transferinin artmasıyla σ_2 değerlerinin arttığı gözlenmiştir.

Mayıs 2012, 43 sayfa

Anahtar Kelimeler: Aza-BODİPY, Doğrusal Olmayan Optik, İki Foton Soğurma, Z-Tarama, Floresans.

ABSTRACT

Master Thesis

TWO PHOTON ABSORPTION AND FLUORESCENCE PROPERTIES OF AZA-BODIPY COMPONENTS

Birhan UĞUZ

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics Engineering

Supervisor: Prof.Dr. Ayhan ELMALI

Need for chromophore materials absorbing near infrared region has been increasing due to two photon absorption properties for telecommunication applications in 1300-1600 nm region. In this thesis, hydroxyl phenyl ring substituent of Aza-dipyromethene boron difluoride(Aza-BODIPY)compounds are synthesized in Ankara University Chemistry Department to obtain red shifted absorption spectrum of Aza-BODIPY dye. These synthesized compounds include one OH, two OH and four OH groups. In addition to that, ionic phenolate form of these derivatives was obtained by saturating the phenolic solution with NaH. Therefore, transference of electrons between Aza-BODIPY and side groups is increased. Linear absorption and fluorescence spectrum of obtained structures is taken. Two photon absorption properties of these structures are stated by using femto second laser and Z-Scan experiment setup in the wavelength interval that is determined according to linear absorption spectra. The effects of OH groups and ionic phenolate forms on fluorescence, linear and two photon absorption properties are discussed by comparing measured data with each other.

Blue shifted absorption spectrum is obtained for hydroxyl phenyl ring substituent of Aza-BODIPY compounds, when amount of OH side group is increased. Absorption of compounds in the near red region is increased by getting ionic phenolate form. Increasing the number of OH groups decreased the fluorescence intensity while shifting the fluorescence wavelength to the red side of the spectrum. Fluorescence intensity almost disappeared for the ionic phenolate form of the investigated compounds. The highest two photon absorption cross section (σ_2) among the investigated compounds measured by Z-scan experiments at 1200 nm wavelength is found as $2.61 \times 10^{15} \text{ W/m}^2$.

May 2012, 43 pages

Key Words: Aza-BODIPY, Nonlinear Optic, Two Photon Absorption, Z Scan Experiment, Fluorescence.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Ayhan ELMALI'ya (Ankara Ünv.), çalışmalarım sırasında önemli katkılarda bulunan ve tecrübesi ile beni yönlendiren sayın Doç. Dr. H. Gül YAĞLIOĞLU'na (Ankara Ünv.), tezimin oluşmasına sentezlediği malzemelerle büyük katkıda bulunan Doç. Dr. Mustafa Hayvalı'ya (Ankara Ünv.), akademik ortamda olduğu kadar sosyal ilişkilerde de engin fikirleriyle yetişmeme ve gelişmeme katkıda bulunan Araş. Gör. Ulaş KÜRÜM'e (Ankara Ünv.), desteğini hiç esirgemeyen çalışma arkadaşım Betül KÜÇÜKÖZ ile Ankara Üniversitesi Optik Malzemeler Araştırma Grubu'nda çalışan tüm değerli çalışma arkadaşlarıma ve bu tez çalışmasının tamamlanmasında en büyük katkıya sahip değerli aileme maddi ve manevi desteklerini esirgemedikleri için teşekkür ederim.

Birhan UĞUZ

Ankara, Mayıs 2012

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER DİZİNİ	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1 GİRİŞ	1
2 KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik	3
2.1.1 Doğrusal Olmayan Soğurma.....	4
2.2 Uyarılmış Hallerin Sonlanması.....	12
2.2.1 Floresans	13
2.2.2 Fosforesans	13
3 MATERYAL VE YÖNTEM.....	15
3.1 Aza-BODİPY Bileşiği.....	15
3.2 Aza-BODİPY Bileşiklerinin Sentezlenmesi	19
3.2.1 3-diaril-2-propenon (Kalkon) Türevlerinin (1a, 1b, 1c, 1d) Sentez Yöntemi .	19
3.2.2 1,3-diaril-2-propenon'un Nitrolanması (2a, 2b, 2c, 2d).....	19
3.2.3 Azadipirometen Türevlerinin Sentez Yöntemi (3a, 3b, 3c, 3d).....	20
3.2.4 Aza-BODİPY Bileşiklerinin Sentez Yöntemi (4a, 4b, 4c, 4d).....	20
3.2.5 Aza-BODİPY Bileşiklerinin Formillenmesi (4a1, 4c1)	21
3.2.6 Aza-BODİPY Bileşiklerinin 2 ve 8 Konumlarının Bromlanması (4b2)	21
3.2.7 Hidroksi Aromatik Aza-BODİPY Bileşiklerinin (5a, 5b, 5c) Sentez Yöntemleri	22
3.3 Soğurma Spektrumlarının Ölçülmesi	23
3.4 Floresans Spektrumlarının Ölçülmesi	24
3.5 Doğrusal Olmayan Optiksel Özelliklerin Belirlenmesi	26
3.5.1 Z-Tarama Deney Düzenegi	26

3.5.2 Deney Düzeneginde Kullanılan Malzeme ve Donanımlar	28
3.5.3 Z-Tarama Sonuçlarının Arıtılması.....	31
4 BULGULAR.....	33
4.1 Doğrusal Soğurma Spektrumları.....	33
4.2 Floresans Spektrumları	33
4.3 Z - Tarama Sonuçları	34
5 TARTIŞMA VE SONUÇ.....	36
5.1 Soğurma ve Floresans Spektrumlarının Yorumlanması.....	36
5.2 Z-Tarama Sonuçlarının Yorumlanması	37
KAYNAKLAR	40
ÖZGEÇMİŞ.....	43

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

$\chi^{(3)}$	Üçüncü dereceden doğrusal olmayan alınganlık
β	İki foton soğurma katsayısı
σ	Soğurma tesir kesiti
α_0	Doğrusal soğurma katsayısı
N	Sistemdeki molekül sayısı
T	Geçirgenlik
TPA	İki foton soğurması
I_0	Odaktaki şiddet
ω_0	Odaktaki ışın yarıçapı
R_z	Işının kırınım uzunluğu (Rayleigh aralığı)
fs	Femtosaniye
GM	Göppert-Mayer
N_A	Avagadro sayısı
I_{SAT}	Doyum eşik şiddeti

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Işığın madde içerisinden geçerken doğrusal soğurması.....	3
Şekil 2.2 İki foton soğurması	5
Şekil 2.3 İki foton etkileşmesi.....	8
Şekil 2.4 Foto dinamik terapi.....	9
Şekil 2.5 İki foton uyarmalı floresans mikroskobu.....	10
Şekil 2.6 Mikro fabrikasyon örnekleri	10
Şekil 2.7 Üç boyutlu optik veri depolama.....	11
Şekil 2.8 Lazer çıkışının optik sınırlanması.....	12
Şekil 2.9 Jablonski diyagramı	13
Şekil 3.1 Bileşiklerin sentez şeması.....	16
Şekil 3.2 Soğurma spektrometresi.....	24
Şekil 3.3 Floresans spektrometresinin işleyişi	25
Şekil 3.4 Floresans spektrometresi.....	26
Şekil 3.5 Z Tarama deney düzeneği.....	27
Şekil 3.6 Z-Tarama örnek deney grafikleri	28
Şekil 3.7 Osiloskop görüntüsü	31
Şekil 3.8 Z-Tarama sonuçlarının arıtıldığı program	31
Şekil 4.1 Soğurma spektrumları.....	33
Şekil 4.2 Floresans spektrumu	34
Şekil 4.3 5c bileşiğinin farklı dalga boylarındaki açık yarık Z-Tarama grafikleri.....	34
Şekil 4.4 5c bileşiğinin farklı şiddetlerdeki açık yarık Z-Tarama grafikleri.....	35
Şekil 5.1 5a, 5a doğrusal olmayan soğurma katsayıları (β)	37
Şekil 5.2 5b, 5b ² doğrusal olmayan soğurma katsayıları (β).....	38
Şekil 5.3 5c doğrusal olmayan soğurma katsayıları (β).....	38
Şekil 5.4 İki foton soğurma tesir kesiti (σ_2) grafiği	39

ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 3.1 Deney aşamasında kullanılan bileşikler	17
--	----

1. GİRİŞ

Optik, ışığın madde ile etkileşmesini inceleyen bir bilim dalıdır. Optik ve optiğe dayalı teknolojiler her geçen gün hayatımıza daha çok girmektedir. Optiğin en önemli çalışma alanlarından birisi de doğrusal olmayan optik konusudur. Doğrusal olmayan optik, yüksek şiddetteki ışık ile malzemelerin optik özelliklerinin (soğurma, kırılma, yansıma... gibi) değiştirilmesi olaylarını inceleyen bir bilim dalıdır. Malzemelerin optik özelliklerini değiştirmek için yeterli yüksek şiddet sadece lazer ışık kaynaklarından elde edilebilmektedir. Doğrusal olmayan optik, 1960'ta *Maiman* tarafından ilk çalışan lazerin yapılmasından kısa bir süre sonra, 1961'de *Franken* ve çalışma arkadaşları tarafından ikinci harmonik üretiminin keşfiyle başlar (Franken vd. 1961, Boyd 1992) ve bu doğrusal olmayan optiğin ilk kilometre taşı olarak bilinir (Guang vd. 1999). Bundan kısa bir süre sonra, toplam frekans üretimi (Bass vd. 1962), üçüncü harmonik üretimi (Terhune vd. 1962), optik düzeltme (Bass vd. 1962), fark frekansı üretimi (Neihuhr 1963, Smith vd. 1963) ve optik parametrik yükseltme ve salınımını (Wang vd. 1965, Giordmaine vd. 1965) içeren, lazer ışınlarının kullanımına dayalı birkaç optik frekans karışımı etkisi deneysel olarak kanıtlanmıştır.

Doğrusal olmayan optik soğurma, şiddet veya akının bir fonksiyonu olarak malzemenin geçirgenliğindeki değişikliğe atfedilir. Doğrusal olmayan optik soğurmadan biri iki foton soğurmasıdır ve üçüncü mertebeden etkileşme sınıfındadır. İki foton soğurması; gelen ışık demetinden elektrik alan ya da alanlarından iki fotonun kendiliğinden soğurulmaları sonucu sistemin taban seviyesinden bir üst seviyeye geçişini içermektedir (Göppert 1931). İyi iki foton soğurma özelliği gösteren malzemeler iki foton uyarmalı floresans mikroskobu, mikro fabrikasyon, üç boyutlu veri depolama, optik sınırlama ve foto dinamik terapi gibi uygulamalar için dikkate değer önem taşımaktadır. Bu uygulamalar, yüksek iki foton soğurma katsayısına sahip olan yeni maddelere büyük bir ilgi oluşturmuştur. Günümüze kadar bu uygulamalar için çeşitli organik malzemeler geliştirilmiştir. Fakat bu malzemelerin soğurma dalga boyları 400 – 600 nm'de ve iki foton soğurma dalga boyları 700 – 1100 nm arasındadır (He vd. 2008, Terenziani vd. 2008). Bu malzemelerin iki foton soğurma dalga boyları telekomünikasyon dalga boyları için (1300 – 1600 nm) yeterince yüksek değildir. Bu nedenle yakın kızıl ötesi

bölgesinde soğurmaya sahip yeni malzemeler geliştirilmelidir (Beverina vd. 2005, Samoc vd. 2007).

Son yıllarda keskin floresans değerleri ve yüksek kuantum verimlilikleri nedeniyle dipirometen bordiflorür (BODİPY) boyar malzemeleri yoğun olarak çalışılmaktadır (Loudet vd. 2007). BODİPY boyar malzemelerin benzaldehit türevleriyle 700 nm dalga boyu civarında soğurma özellikleri gösterdikleri gözlenmiştir (Kim vd. 2007, Zheng vd. 2008). Bu da BODİPY türevlerinin telekomünikasyon dalga boylarında geniş iki foton soğurma özelliği gösterebileceği anlamına gelmektedir.

Bu tez çalışmasında sentezlenen hidroksi fenil sübstientli Aza-BODİPY bileşiklerine 1 adet OH, 2 adet OH ve 4 adet OH yan grupları eklenmiş ve bu yapıların tuzları elde edilmiştir. Elde edilen yapıların doğrusal soğurma ve floresans spektrumları alınmıştır. Doğrusal soğurma spektrumlarına göre belirlenen spektral aralıkta bu yapıların iki foton soğurma özellikleri femto saniye atma süreli lazer ve Z-tarama deney düzeneği kullanılarak belirlenmiştir. Elde edilen veriler karşılaştırılarak farklı miktarda OH eklenmiş bileşiklerin ve tuzlarının iki foton soğurmaya, doğrusal soğurmaya ve floresans mekanizmalarına katkıları tartışılmıştır.

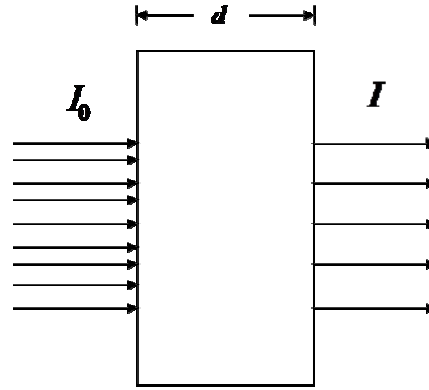
2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik

Kalınlığı I olan saydam bir ortam üzerine taban seviyesindeki elektronları birinci uyarılmış seviyeye çıkartabilecek kadar enerjiye sahip bir ışık demeti gönderildiğinde malzeme gelen ışığın bir kısmını soğurur. Bu olaya doğrusal soğurma denir. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi malzeme gelen ışığın bir kısmını soğurduğu için malzemeden çıkan ışığın şiddeti malzemeye gelen ışığın şiddetinden daha küçüktür. Doğrusal soğurma Beer Lambert Yasası ile açıklanır.

$$I = I_0 e^{-\alpha c} \quad (2.1)$$

Burada I_0 malzemeye gelen ışığın şiddeti, I malzemeden çıkan ışığın şiddeti, α doğrusal soğurma katsayısı ve c malzemenin kalınlığıdır. Doğrusal soğurma katsayısı malzemelerin doğrusal olmayan soğurma özelliklerinin belirlenmesi için gerekli olan parametrelerden birisidir.



Şekil 2.1 Işığın madde içerisinden geçerken doğrusal soğurması

Buradaki soğurma işleminde taban seviyesindeki elektronlar birinci uyarılmış seviyeye tek foton yardımıyla çıkarılırlar. Malzemeye gönderilen ışığın şiddeti malzemede doğrusal olmayan optik tepkiler gerçekleştiremeyecek kadar küçüktür. Böyle olaylara doğrusal optikolaraylardanir. Doğrusal optik;

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi(1) \vec{E} \quad (2.2)$$

bağıntısı ile ifade edilir. Burada \vec{P} ortamın dipol momentini, \vec{E} ortama etki eden elektrik alan vektörü, $\chi(1)$ ortamın elektriksel alınganlığı ve ϵ_0 boş uzayın geçirgenliğidir.

Doğrusal olmayan optik ise, yüksek şiddetteki ışın ile maddenin etkileşmesinden dolayı ortaya çıkan fiziksel etkileri inceleyen bir bilim dalıdır. Doğrusal olmayan optik,

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi(1) \vec{E} + \epsilon_0 \chi(2) \vec{E} \cdot \vec{E} + \epsilon_0 \chi(3) \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} + \dots \quad (2.3)$$

ifadesi ile gösterilir. Buradaki $\chi(2)$ ikinci ve $\chi(3)$ üçüncü dereceden doğrusal olmayan alınganlıktır.

2.1.1 Doğrusal olmayan soğurma

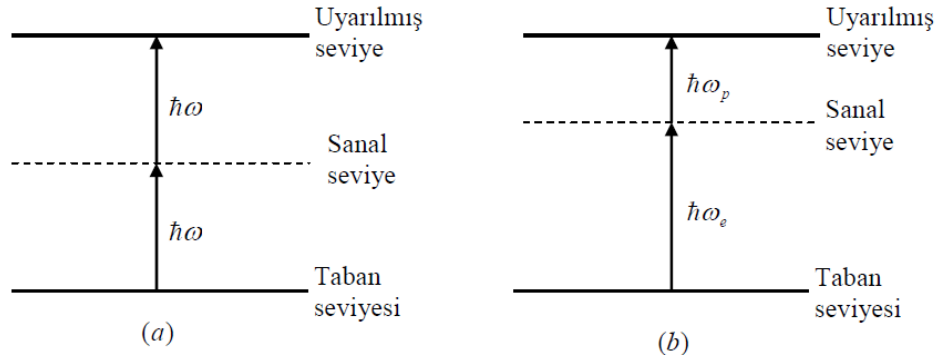
Yüksek şiddetli bir ışık malzeme üzerine gönderildiğinde malzemenin optik özelliklerinde değişiklikler meydana gelebilir. Malzemede optik özelliklerin değişimine neden olacak şiddetteki ışın lazerler kullanılarak elde edilebilir. Yüksek şiddetli lazer ışınının neden olduğu optik değişikliklerden birisi de malzemenin soğurma özelliğidir. Doğrusal olmayan soğurma şiddet ya da akının bir fonksiyonu olarak malzemenin geçirgenliğindeki değişiklik olarak nitelendirilir. Artan şiddete bağlı olarak geçirgenlik artıyorsa doyurulabilir soğurma, geçirgenlik azalıyorsa iki veya daha fazla foton soğurması, ardışık foton soğurması, serbest taşıyıcı soğurması veya uyarılmış durum soğurması olarak adlandırılır.

2.1.1.1 İki foton soğurması

İki foton soğurması olayı, ilk olarak 1931 yılında Maria Göppert-Mayer tarafından doktora tezinde öne sürülmüştür (Göppert 1931). İki fotonun aynı anda molekül ya da atom tarafından soğurulmasını öne süren Mayer, 1961 yılında lazerin icadıyla ilk kez deneysel olarak doğrulanmıştır (Kaiser vd. 1961). 1990 yıllarında piko saniye atma süreli lazer ile kolaylıkla iki foton soğurma gözlenebilmiştir. Öte yandan iki foton floresans mikroskopunun icadı çok fotonlu işlemlere ilginin artmasını sağlamıştır (Marder 2006).

İki foton soğurması gelen yüksek şiddetli ışık demetinden iki fotonun eş zamanlı olarak soğurulması sonucu sistemin taban seviyesinden bir üst seviyeye geçişidir. İki foton soğurmasının gerçekleşebilmesi için gönderilen fotonun enerjisinin malzemenin taban durumu ile uyarılmış durumu arasındaki enerjinin yarısına eşit olması gerekir. İki foton soğurması akıya değil şiddete bağlıdır.

Şekil 2.2’de iki foton soğurmasını açıklayan iki durum gösterilmiştir. Birincisinde aynı ω frekansında iki fotonun eş zamanlı olarak soğurulması sonucu taban seviyesinden yaklaşık olarak rezonansa (2ω) geçiş sağlanır. İkincisinde ise ω_e ve ω_p frekanslarına sahip iki foton soğurularak taban durumundan yaklaşık olarak $\omega_e + \omega_p$ rezonansa geçiş sağlanır. Bu durumdaki ilk alan (e alt indisli) pompa veya uyarma ışını, ikincisi ise (p alt indisli) pompa ışınına göre geciktirilmiş sonda ışındır. Her iki durumda da yasak enerji aralığındaki seviye sanaldır. Bu yüzden iki fotonun eş zamanlı olarak soğurulması gerekmektedir. Bu olayın olabilmesi için de birim zamanda birim yüzeyden çok sayıda foton geçmelidir ki bu da şiddetin yeterince yüksek olması gerektiğinin bir ifadesidir.



Şekil 2.2 İki foton soğurması

2.1.1.1.1 Tek ışınla iki foton soğurması

Tek ışınla iki foton soğurması olayında doğrusal olmayan soğurma şiddetin karesiyle orantılı olarak değişir. Işık malzemede yol alırken meydana gelen kayıp aşağıdaki eşitlikle verilmektedir:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2 \quad (2.4)$$

Burada α doğrusal soğurma katsayısı ve β iki foton soğurma katsayısıdır. İki foton soğurma katsayısı β malzemeyi karakterize eden makroskobik bir parametredir. İki foton soğurma katsayısı ile üçüncü dereceden alınganlık arasındaki ilişki ise şu şekildedir:

$$\beta = \frac{3\pi}{\epsilon_0 n^2 c \lambda} \text{Im} \chi^{(3)} \quad (2.5)$$

$\chi^{(3)}$ 'ün sanal kısmından yararlanılarak doğrusal olmayan soğurma gücü belirlenir.

İki foton soğurması gibi nicelikleri belirlemek için ω frekansındaki ışığa karşı malzemenin net geçirgenliğinden faydalanılır. Z-tarama deneyinde dedektörler kullanılarak geçirgenlik ölçülür. Dedektörler üzerlerine düşen enerji ile doğru orantılı bir sinyal verirler. Böylece geçirgenlik (T) örnekten geçen enerjinin örneğe gelen enerjiye oranı olarak adlandırılır. Sürekli lazer veya atmalı lazer kullanımına bağlı olarak malzemenin geçirgenliğini veren denklem değişir. Gaussian atmalı lazer kullanıldığında malzemelerin geçirgenliği (Bahae vd. 1990):

$$T(z, S=1) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_0(z, 0)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln \left[1 + q_0(z, 0) e^{-\tau^2} \right] d\tau \quad (2.6)$$

şeklinde verilir. Burada; $q_0(z, 0) = \beta I_0 L_{eff} / (1 + z^2 / z_0^2)$, $z_0 = k \omega_0^2 / 2$, I_0 lazer ışınının odaktaki ($z = 0$) şiddeti, $x = z / z_0$ ve L_{eff} malzemenin etkin kalınlığıdır.

2.1.1.1.2 İki ışınla foton soğurması

Bu işlem farklı frekanslarda iki fotonun eş zamanlı olarak soğurulmasını içerir. Bu işlem, malzemelerde uyarılan elektronların ömürlerini (uyarılmış durumda kalma sürelerini) belirlemek için yapılan ultra hızlı pompa-sonda spektroskopisi (pump-probe) deneylerinde kullanılmaktadır. Bunlar sonda veya uyarma frekansı (ω_e) ve geciktirilmiş diğer bir ışığın (gözlem) frekansı (ω_p) olarak belirlenirler. Her iki ışının şiddetleri karşılaştırılabilir derecede olmalıdır, fakat genelde $I_p \ll I_e$ olur. Bu tez çalışmasında yalnızca tek ışınla iki foton soğurma konusu çalışılmıştır.

2.1.1.1.3 İki foton soğurma tesir kesiti

Soğurma tesir kesiti, foton soğurulma olasılığını veren bir ifadedir. Birimi $\text{cm}^2 \cdot \text{s} / \text{foton}$ dur. İki foton soğurma tesir kesiti (σ_2) birimi tek foton soğurma tesir kesitinden farklıdır. İki foton soğurmasının ilk teorisini ortaya koyması sebebiyle iki foton soğurma tesir kesiti Goeppert- Mayer (GM) biriminde verilir (Göppert 1931).

$$\sigma_2 = \frac{h\nu\beta}{(N_A d_0 \times 10^{-3})} \quad (2.7)$$

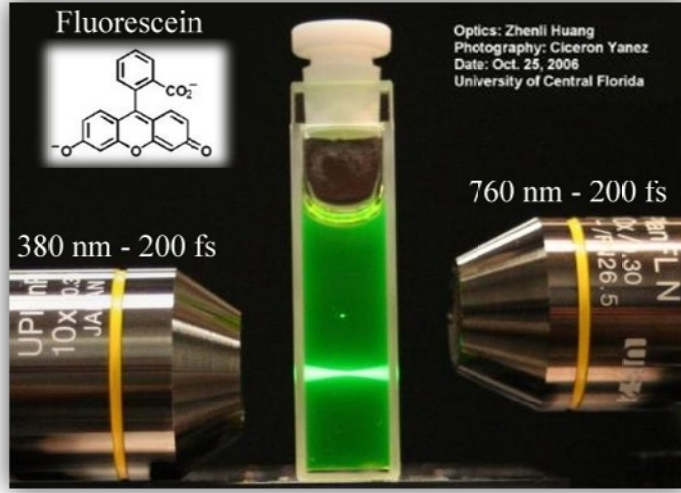
Burada N_A Avagadro sayısı ve d_0 molar konsantrasyondur.

1GM = $10^{-50} \text{cm}^4 \cdot \text{s} / \text{foton}$ dur.

Bu durum fotonun ayrı iki alanda ($\text{cm}^2 \cdot \text{cm}^2$) eş zamanlı olarak soğurulmasından kaynaklanır. Bir molekül tarafından iki fotonun neredeyse aynı anlı soğurulabilmesi için gerekli ışık şiddetinin, 10^{20} - 10^{30} foton/ $(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$ mertebesinde olması gerektiği düşünülürse iki foton soğurma tesir kesiti için $10^{-50} \text{cm}^4 \cdot \text{s} / \text{foton}$ sayısal değeri mantıklıdır.

2.1.1.2 İki foton soğurma uygulamaları

Şiddet birim zamanda birim yüzeyden geçen enerji miktarı olarak tanımlanmaktadır. Bir ışın demeti mercekle yardımıyla odaklandığında birim yüzey azaltılarak şiddet artırılabilir. İki foton soğurması şiddetin karesiyle orantılı olduğundan yalnızca odak noktası ve civarında etkin hale gelmektedir. Şekil 2.3' de görüldüğü gibi 380 nm'deki ışın ile elde edilen tek foton soğurmasında odaklanan tüm bölgede etkileşme olmaktadır. İki foton soğurmasında ise 760 nm'deki ışın ile malzemenin istenilen yerinde maksimum şiddete ulaşılarak etkileşme sağlanabilmektedir. İki foton soğurmanın uygulama alanları bu temel olgularla sağlanmaktadır.



Şekil 2.3 İki foton etkileşmesi (<http://belfield.cos.ucf.edu/one%20vs%20two-photon%20excitation.html>)

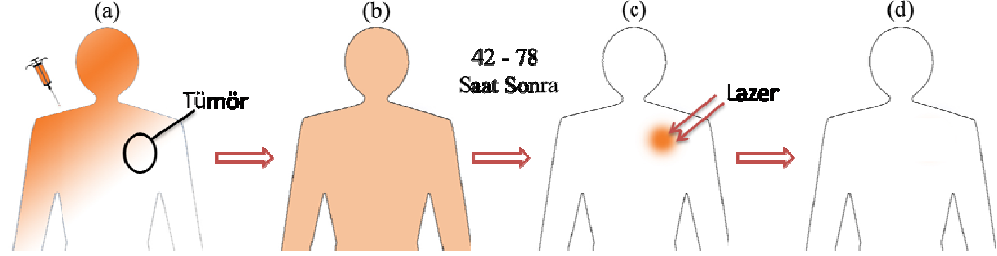
2.1.1.2.1 Foto dinamik terapi (PDT)

Görünür bölge, mor ötesi veya yakın kızıl ötesi bölgesindeki ışığın tedavi amaçlı kullanıldığı tüm uygulamalar fototerapi olarak adlandırılmaktadır. Yine bu bölgelerdeki ışığa duyarlı kemoterapik ajan ile birlikte kullanıldığı uygulamalar foto kemoterapi adını alır. Foto dinamik terapi (PDT) ise foto kemoterapinin bir alt dalı olarak bilinmektedir.

PDT kanser tedavisi için alternatif bir yöntemdir. Seçici olarak tümörlü dokuyu yok eden ve foto sensitizör olarak adlandırılan bir ilaç ile lazer ışığının kombinasyonu kullanılır. İdeal bir foto sensitizör tümör dokusu etrafına yerleşir ve normal dokulara karşı toksik değildir. Işıkla aktive edildiği zaman hem tümöre hem de tümör içeren dokulara yoğun bir şekilde nüfuz eder.

Şekil 2.4’de görüldüğü gibi foto sensitizör damar yoluyla vücuda enjekte edilir ve tüm dokulara hızlı bir şekilde yayılır. Enjeksiyondan 48-72 saat sonra foto sensitizör konsantrasyonu normal dokulara nazaran tümörlü dokularda daha fazla artmaktadır. Bu esnada fiber optik ve endoskopi tarafından yoğun lazer ışını gönderilir ve fotokimyasal reaksiyon başlatılarak kanserli hücrelerin yok edilmesi sağlanır (Acar 2008).

Bu işlem iki foton soğurmanın avantajları kullanılarak gerçekleştirilir. Işık tümörlü dokuya odaklanır ve o bölgede maksimum şiddete ulaşarak etkileşir. Bu tümörlü bölgeden önceki dokuya maksimum şiddete ulaşamadığı için zarar veremez.

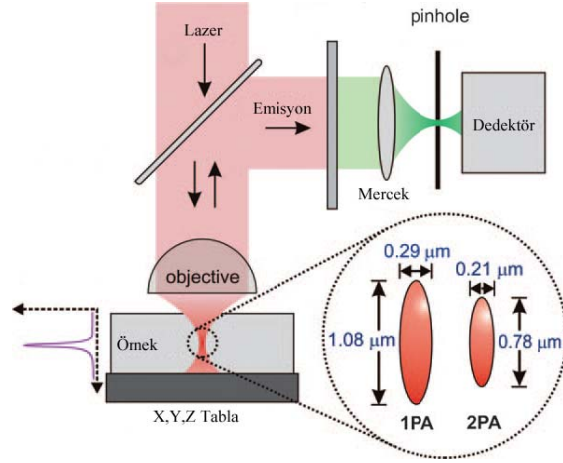


Şekil 2.4 Foto dinamik terapi

a. Damar yoluyla enjeksiyon, b. Sensitizör yayılımı, c. Foto dinamik olay, d. Tümörlü dokunun yok oluşu (Negrosis) (Acar 2008).

2.1.1.2.2 İki foton uyarmalı floresans mikroskobu (TPM)

İki Foton Uyarmalı Floresans Mikroskobu (TPM), Webb ve arkadaşları tarafından 1990 yılında Cornell Üniversitesi'nde geliştirilmiştir (Denk vd. 1990). Şekil 2.5'de görüldüğü gibi TPM'de kızılötesi lazer malzeme üzerine mercekle yardımcıyla odaklanmaktadır. Malzemenin floresans yapmasıyla açığa çıkan ışık demet bölücüler ve mercekle yardımcıyla algılayıcılara iletilmektedir. İki foton soğurması yardımcıyla malzeme içerisindeki yalnızca istenilen bölgeden emisyon yapılması sağlanmış olur. Bu da malzemenin derinlerine nüfuz ederek görüntüleme yapılmasına olanak sağlar. Bu sistemin bir diğer artısı ise, yüksek dalga boylarının yüzeyden daha az yansıyor olmasıdır. Bu şekilde tek foton işlemlerinde kullanılan küçük dalga boylu ışınlarla göre daha verimli görüntüleme işlemi sağlanmış olur.

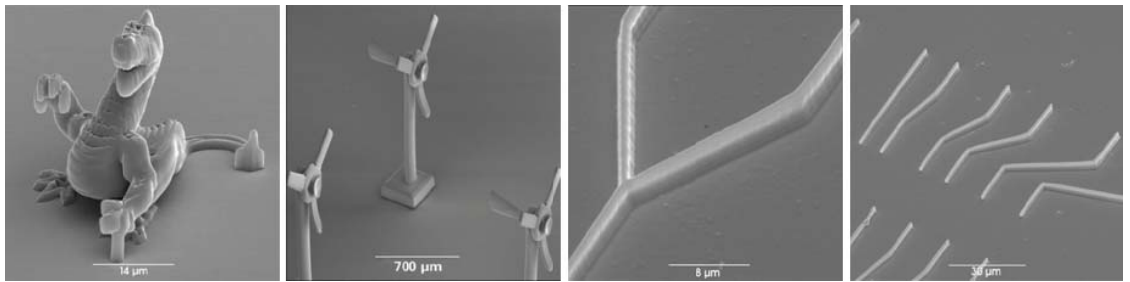


Şekil 2.5 İki foton uyarmalı floresans mikroskobu (Denning vd. 2009)

2.1.1.2.3 Mikro fabrikasyon

İki foton soğurması ile lazer ışını odaklanarak 100 nm boyutlara kadar polimer malzemelerin işlenmesi sağlanmaktadır. Bu işlem için nanometre duyarlılıkta farklı eksenlerde harekete sahip tablalar gerekmektedir.

Bu yöntemle elde edilen üç boyutlu yapılar farklı mekanik, elektronik, optik mikro cihazlar, polimer tabanlı dalga plakaları ve entegre devreler için kullanım alanına sahiptir. Şekil 2.6’da görüldüğü gibi üç veya ikiboyutlu farklı yapılar elde etmek mümkündür.

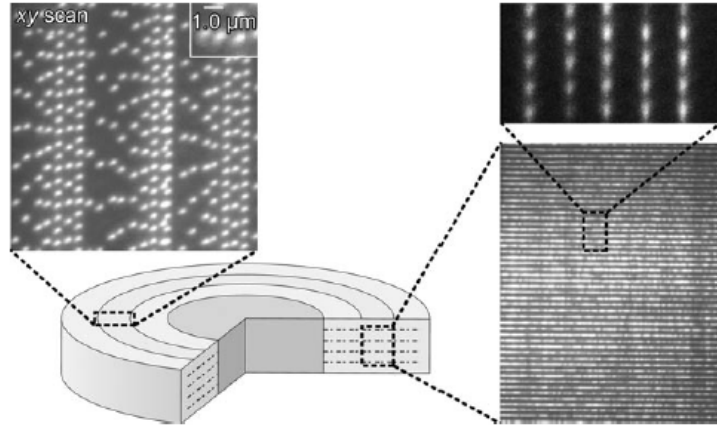


Şekil 2.6 Mikro fabrikasyon örnekleri
(<http://www.belasnet.be/en/News/TwoPhotonPolymerization.pdf>, 2006)

2.1.1.2.4 Üç boyutlu optik veri depolama

CD ve DVD gibi günümüz optik veri depolama teknolojisi iki boyutlu yüzeylere veri depolamak için tek fotonlu işlemleri kullanmaktadır. İki foton soğurma işleminin farklı

derinliklerde etki meydana getirebilme ve çok küçük boyutlarda odaklanabilme özelliği üç boyutta etkin şekilde veri depolamaya olanak sağlamaktadır [Parthenopoulos vd. 1989, Kawata vd. 2000]. Şekil 2.7’de görüldüğü gibi 120 mm çapında ve 1,2 mm kalınlığındaki bir diske 1 Tbyte’lık bilgi depolanabilmektedir (Walker vd. 2008). Yani günümüz DVD’lerine iki foton soğurma tekniğiyle 200 kat daha fazla bilgi depolayabilmekteyiz.



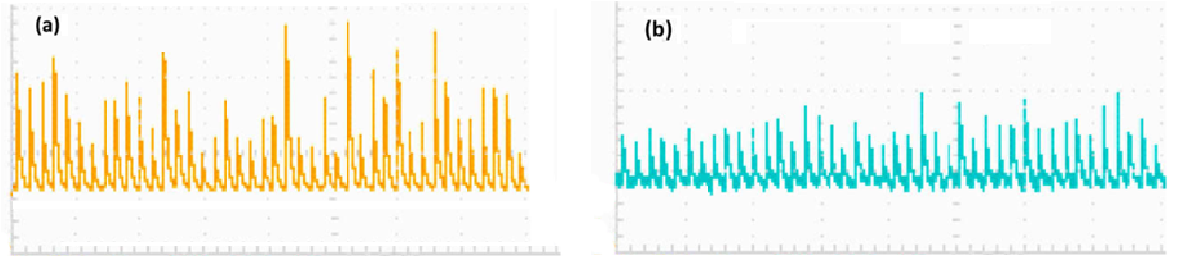
Şekil 2.7 Üç boyutlu optik veri depolama (Denning vd. 2009)

Günümüz teknolojisiyle üç boyutlu bilgiyi yazma hızı yaklaşık olarak 3 Mbyte/s’dir. Bu da 1 Tbyte bilginin 4 günde yazılabileceğini gösterir. Bu nedenle iki foton soğurma gösteren duyarlı malzemelere ihtiyaç vardır ve foto kromik boyalar bu alanda etkin olarak kullanılabilir (Dy vd. 2007).

2.1.1.2.5 Optik sınırlama

Güçlü lazer kaynaklarının geliştirilmesiyle birlikte insan gözünü, algılayıcıları ve bazı optik elemanları bu şiddetli ışıktan koruma gereği doğmuştur. Bu yüzden gelen şiddetli ışığı belli bir sınırın üzerinde karşı tarafa geçirmeyen yani optik sınırlama yapan aletler geliştirilmesi gerekmektedir. Bu aletler mekanik aksam ile yapılabilir fakat bu tür mekaniksel aletlerin ışık kesme hızı en iyi koşullarda mikro saniye mertebesindedir. Daha hızlı bir mekanizma için doğrusal olmayan optik bir malzeme kullanılarak femto saniye mertebesinde hassas hale getirilebilir.

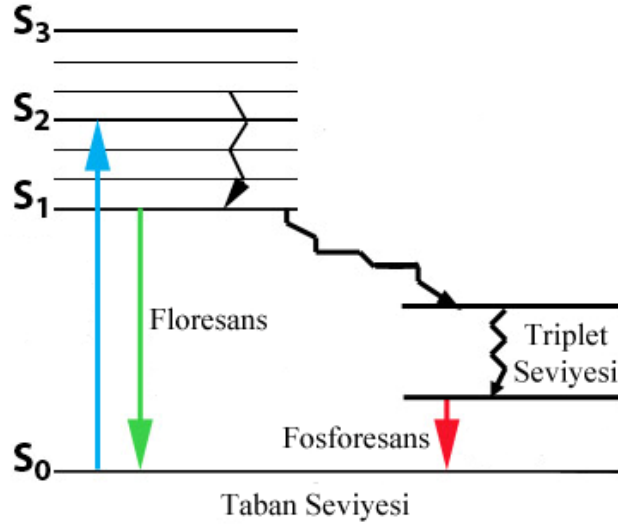
İki foton soğurma yüksek şiddetlerde meydana geldiği için yüksek şiddetli lazer ışınının şiddeti böyle bir malzemeden geçirilerek belirli şiddetten sonra iki foton soğurma etkisiyle sabit tutulabilir. Lazer tabanlı optik telekomünikasyon, optiksel fabrikasyon ve işaret işleme teknolojilerinde lazer şiddetinin kararlı olması oldukça önemlidir. İki foton soğurma özelliği kullanarak şiddetteki dalgalanmalar en aza indirilebilmektedir. Şekil 8'de iki foton soğurma özelliği gösteren malzemeden geçen lazer ışığının giriş ve çıkış şiddetlerindeki dalgalanmalar minimize edilmiştir. Kullanılan malzeme 0,28 μJ ile 4,45 μJ giriş enerjisine karşı 0,178 μJ ile 1,2 μJ çıkış enerjisi sağlamaktadır. Şekil 2.8 (a)'da gösterilen gürültü kısmı bu şekilde soğurularak daha kararlı bir dağılım elde edilmiştir (Şekil 2.8 .b) (Kim vd. 2007).



Şekil 2.8 Lazer çıkışının optik sınırlanması (Kim vd. 2007)

2.2 Uyarılmış Hallerin Sonlanması

Uyarılmış enerji durumların sönümü, ışımali sönüm ve ışımaz sönüm olmak üzere 2 şekilde olabilmektedir. Işımali sönüm sürecinde molekül, uyarma enerjisini, foton yayarak çevresine verir. Daha genel bir sonlanma tipi olan ışımaz sönümde, fazla enerji etraftaki moleküllerin titreşim, dönme ve ötelenmesine aktarılır. Bu sönüm uyarma enerjisini ısıya dönüştürür (Atkins vd. 1986). Uyarılmış haller ve sonlanması Jablonski diyagramı ile özetlenebilir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 Jablonski diyagramı

2.2.1 Floresans

Floresans soğuk cisimlerde moleküler fotonun soğurulmasının daha uzun bir dalga boyunda diğer bir fotonun yayılmasını tetiklemesiyle gerçekleşen ışıma olayıdır. Soğurulan ve yayılan fotonlar arasındaki enerji farkı moleküler titreşimler ya da ısı olarak ortaya çıkar. Molekül tarafından bir foton soğurulduğunda bir elektron daha yüksek enerji seviyeli bir orbitale kaldırılır. Bir foton soğurmuş molekül uyarılmış durumdadır ve genellikle artık kararlı değildir. Uyarılmış molekülde daha yüksek enerjili orbitallere taşınan elektronlar genellikle kendi düşük enerjili orbitallerine geri dönerler. Uyarılmış molekülün eski durumuna dönmesiyle salınan ışık floresans olarak adlandırılır (Sarıkaya 2000). Floresans adını bu olayın sıklıkla gözlemlendiği, kalsiyum floritten oluşan "florid" adlı mineralden alır. Floresans ışıma, daima soğurulan dalga boyundan daha uzun dalga boylu, yani daha düşük enerjilidir ve uyarıcı ışın kesildiği anda kendiliğinden ışıma olayı hemen durur (Atkins vd. 1986).

2.2.2 Fosforesans

Uyarılmış triplet halindeki molekül, moleküller arası çarpışmalar sırasında fazla elektronik enerjisini ya ışıma ile kaybederek ya da titreşim enerjisine dönüştürerek temel elektronik haline döner. Triplet halindeki molekülün enerjisini ışıma yoluyla kaybetmesine fosforesans adı verilir. Floresanstan farklı olarak, fosforesans maddeler soğurdukları enerjiyi hızlıca geri vermezler. Kendiliğinden ışıma uzun zaman alabilir.

Floresans ve fosforesans arasındaki bu fark, floresansda soğurulan ışının anında yeni bir ışına dönüştüğünü, fosforesansda ise enerjinin önce bir şekilde depolanıp sonra yavaş yavaş ışın halinde harcandığını gösterir (Atkins vd. 1986).

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1 Aza-BODİPY Bileşiği

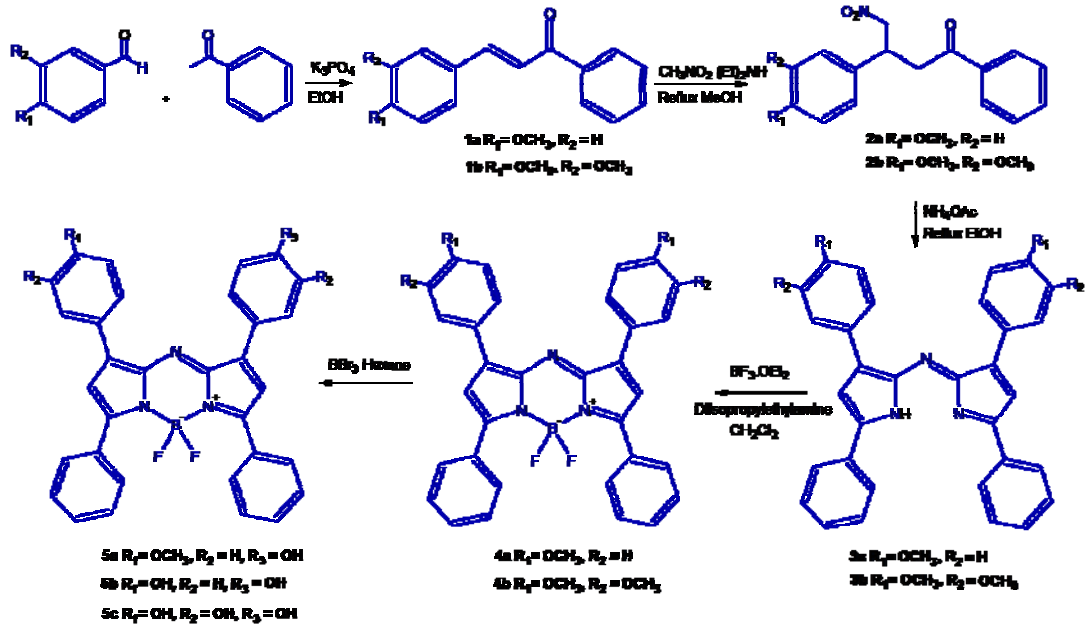
Aza-dipirometen bileşiklerinin BF_2 komplekslerine Aza-BODİPY denir. Aza-dipirometenlerin ilk sentezi 1940 yılında yapılmıştır (Rogers, 1943). Aza-BODİPY ilk kez 1990'ların başlarında yayınlanmıştır (Thoresen vd. 1998). Büyük ölçüde O'Shea ve grubunun 2002'den bu yana başlattığı çalışmalarla Aza-BODİPY bileşiklerine ilgi artmış ve birçok boyarmadde elde edilmiştir.

Aza-BODİPY'ler güçlü UV soğurma özelliklerine sahiptirler ve yüksek kuantum verimleriyle oldukça keskin floresans yapmaya meyilli moleküllerdir. Buldukları ortamın pH ve polaritesinden çok etkilenmeyen ve fizyolojik koşullarda oldukça kararlı bileşiklerdir. Yapılarındaki küçük değişikliklerle floresans karakteristikleri değiştirilebilir (Loudet ve Burgess 2007).

Günümüzde Aza-BODİPY boyaları kemosensör alanında aktif florofor olarak değerlendirilmektedir. Işık toplama sistemleri, boyar madde ile duyarlaştırılmış güneş pilleri, lazer boyaları ve OLED uygulamalarında yüksek kuantum verimliliklerinden, yüksek sönümlenme katsayılarından ve foto kararlılıklarından yararlanılır. Ayrıca, fotodinamik terapi için ajan ve metal katyonları için kemosensör olarak kullanımları gibi birçok uygulama alanı da bulunmaktadır (Loudet ve Burgess 2007).

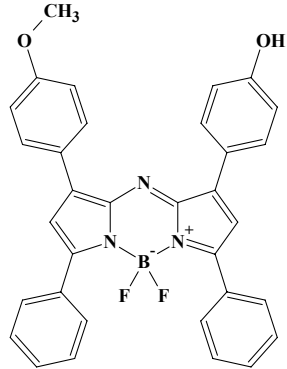
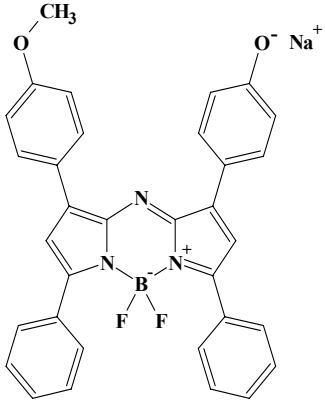
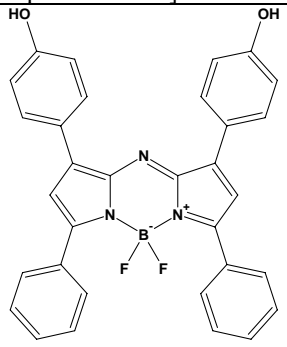
Aza-BODİPY'lerin en önemli özelliği yakın kızıl ötesi (NIR) bölgesinde (700-1100 nm) soğurma yapabilmeleridir. Bu aralıkta soğurma yapabilen boyaların en önemli kullanım alanı görüntüleme sistemleridir. Ancak burada en büyük sorun, soğurma, floresans ve ışık saçılmasının önemli oranda azalması ya da yok olmasıdır. 700-900 nm'de floresans piki, yüksek floresans kuantum verimi, foto kararlılık, düşük toksitite ve biyouyumluluk gibi gerekli bütün koşulları sağlayan NIR boyaları dizayn etmek oldukça zordur. Örnek olarak NIR bölgesinde soğurma yapan siyanin boyaları zayıf foto kararlılığa ve çoğu durumda düşük floresans kuantum verimine sahiptirler. NIR siyanin boyaları için bilinen en iyi kuantum verimi suda 0,28 olarak bildirilmiştir (Zhao ve Carreire 2006).

Bu tez çalışmasında Aza-BODİPY boyalarının floresans ve soğurma dalga boylarını kırmızı bölgeye kaydırmak amacıyla Üniversitemiz Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Mustafa HAYVALI ve grubu tarafından “Hidroksi Fenil Sübstantli Aza-BODİPY” bileşikleri sentezlenmiştir (Şekil 3.1). Sentezlenen bileşikler sonucunda tez çalışmasında kullanılmak üzere 1, 2 ve 4 OH yan gruplu Aza-BODİPY bileşikleri ve bu yapıların tuzları elde edilmiştir (Çizelge 3.1).

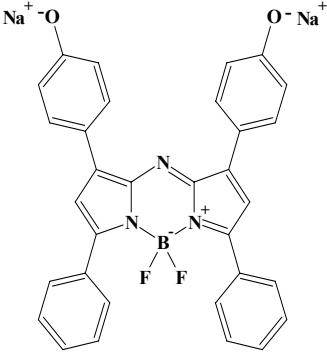
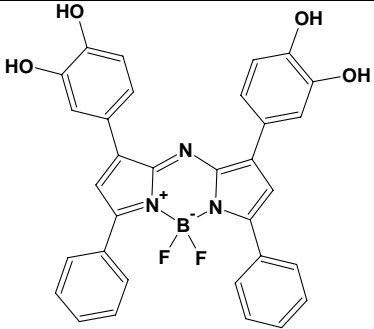
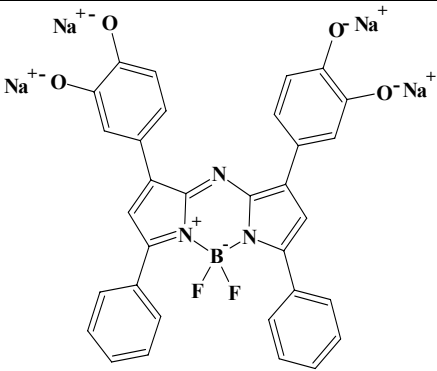


Şekil 3.1 Bileşiklerin sentez şeması

Çizelge 3.1 Deney aşamasında kullanılan bileşikler (IUPAC adlandırma sistemine göre)

BİLEŞİK NO	AÇIK YAPISI ve ADI
5a	 <p>Bor diflorür [3-(4-metoksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-hidroksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin</p>
5a ⁻	 <p>Bor diflorür [3-(4-metoksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-hidroksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin + NaH</p>
5b	 <p>Bor diflorür [3-(4-hidroksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-hidroksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin</p>

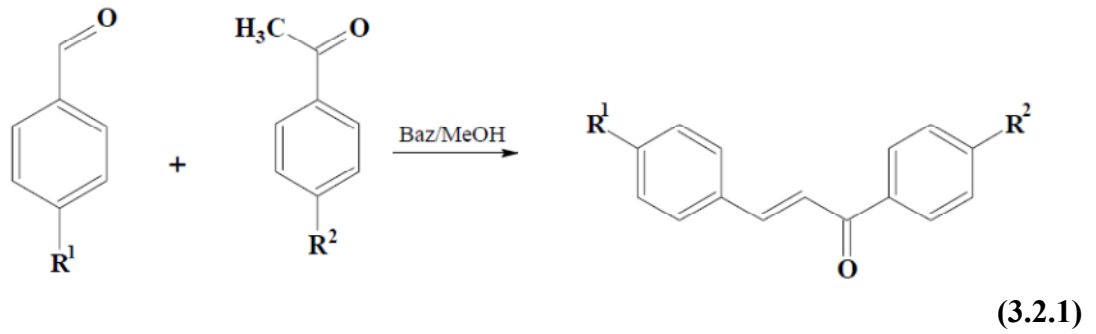
Çizelge 3.1 Deney aşamasında kullanılan bileşikler (IUPAC adlandırma sistemine göre)
(devam)

5b ⁻²	 <p data-bbox="555 712 1385 770">Bor diflorür [3-(4-hidroksifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(4-hidroksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin + NaH</p>
5c	 <p data-bbox="502 1126 1437 1187">Bor diflorür [3-(3,4-dihidroksisifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(3,4-dihidroksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin</p>
5c ⁻⁴	 <p data-bbox="502 1585 1437 1644">Bor diflorür [3-(3,4-dihidroksisifenil)-5-fenil]-1H-pirol-2-il][3-(3,4-dihidroksifenil)-5-fenilpirol-2-iliden]amin + NaH</p>

3.2 Aza-BODİPY Bileşiklerinin Sentezlenmesi

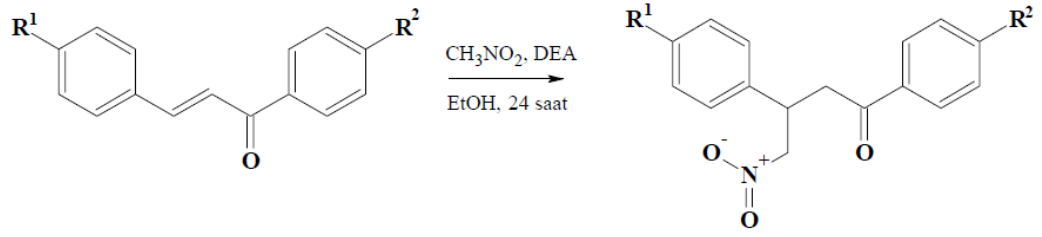
3.2.1 3-diaril-2-propenon (Kalkon) türevlerinin (1a, 1b, 1c, 1d) sentez yöntemi

Kalkon genellikle Claisen-Schmidt kondensasyonu ile sentezlenmektedir. Aromatik aldehitlerin bazik ortamda asetaldehit, aseton, asetofenon gibi bileşiklerden oluşan karbon nükleofilleriyle verdiği kondensasyon reaksiyonlarına Claisen-Schmidt kondensasyonu denir. Bunlar, aldol tipi katılma reaksiyonları olmakla birlikte aldol ürünü olan hidroksikarbonil bileşikleri izole edilemez, reaksiyon ortamında su açığa çıkararak, aromatik halka ile konjüge çift bağlı bileşikler meydana getirirler. 1 mol aldehit ve 1 mol asetofenonun kondensasyonu ile kalkon türevleri **1a**, **1b**, **1c**, **1d** elde edilir (3.2.1).



3.2.2 1,3-diaril-2-propenon'un nitrolanması (2a, 2b, 2c, 2d)

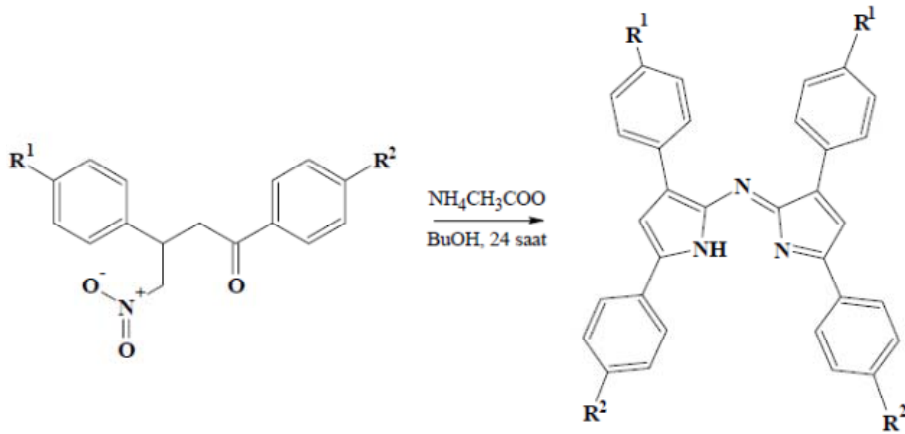
Nitrometanın α,β -doymamış esterlere katılması ile oluşur. Bu reaksiyona Michael katılması denir. Michael katılması bilinen en eski ve en verimli karbon-karbon bağı oluşturma yöntemidir. Klasik olarak çözücü içerisinde güçlü baz varlığında gerçekleştirilir. 1mol kalkon ve 5 mol nitrometanın Micheal katılma reaksiyonu ile bileşik **2a**, **2b**, **2c**, **2d** elde edildi (3.2.2).



(3.2.2)

3.2.3 Azadipirometen türevlerinin sentez yöntemi (3a, 3b, 3c, 3d)

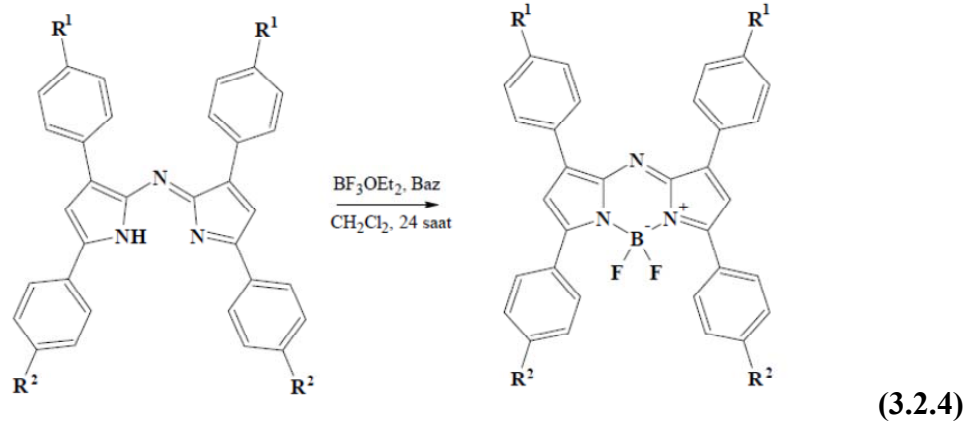
Nitrolanmış ürün amonyum asetat ile reaksiyonu sonucunda aza-dipirometen sentezlenir. Bu işlem etanol bütanol ya da katı amonyum asetat içerisinde gerçekleştirilebilir. Bütanol içerisinde yapılan reaksiyonun verimi daha yüksektir. Çözücü kullanılmadan, katı amonyum asetat içerisinde çıkış maddelerinin ısıtılması ile Azadipirometen ligandları sentezlenebilmektedir. EtOH ve BuOH kullanılarak 3,70 mmol nitrolanmış ürün ve 0,13 mol amonyum asetat kullanılarak bileşik **3a**, **3b**, **3c**, **3d** bileşikleri elde edildi(3.2.3).



(3.2.3)

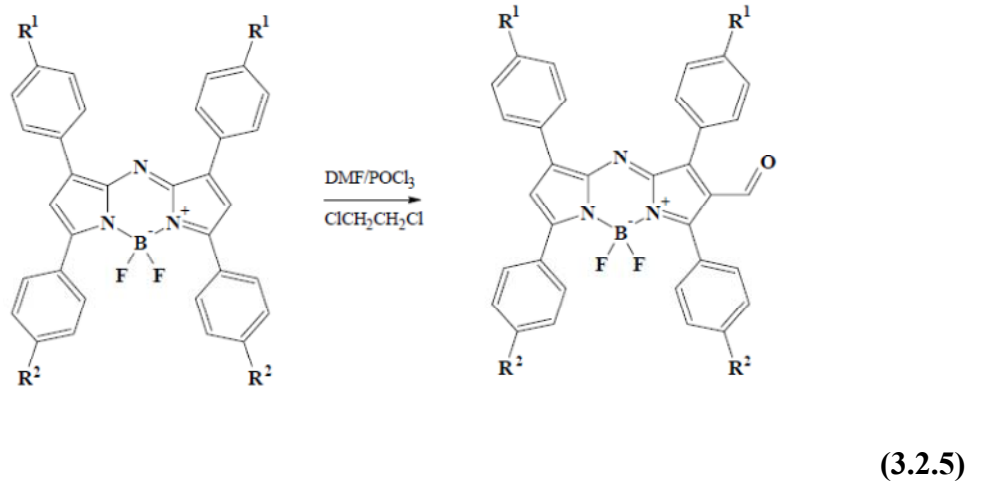
3.2.4 Aza-BODİPY bileşiklerinin sentez yöntemi (4a, 4b, 4c, 4d)

Azadipirometen bileşikleri bazik ortamda bor triflorür eterat (BF_3OEt_2) ile reaksiyonu sonucu Aza-BODİPY bileşikleri sentezlenmektedir(3.2.4).



3.2.5 Aza-BODİPY bileşiklerinin formillenmesi (4a1, 4c1)

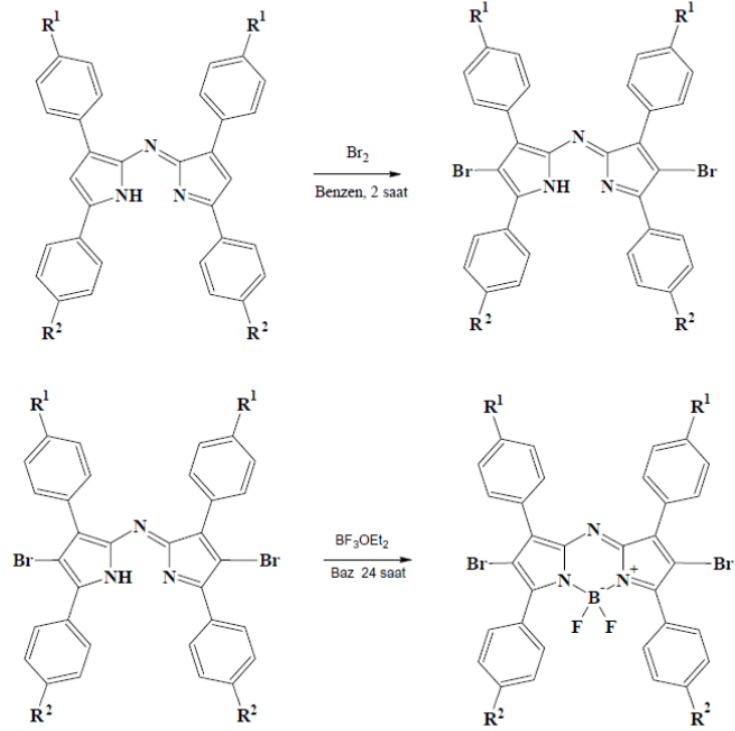
DMF/POCl₃ karışımı içerisinde Aza-BODİPY bileşiği ilave edilir. Karışım 2 saat oda sıcaklığında karıştırılır. Daha sonra içerisinde doygun NaHCO₃ ilave edilerek 1 saat daha karıştırılır. Karışım silika dolgulı kolondan saflaştırılması ile formillenmiş Aza-BODİPY bileşiği elde edilir (3.2.5).



3.2.6 Aza-BODİPY bileşiklerinin 2 ve 8 konumlarının bromlanması (4b2)

Azadipirometen ligandı benzen içerisinde Br₂ ilavesi ile pirol halkalarının 2 ve 8 pozisyonundan bromlanır. Oluşan ürün BF₃OEt₂ ve Hunik bazı ile bor kompleksi sentezlenmektedir. Aza-BODİPY bileşiğinden çıkılarak 2 ve 8 konumlarının

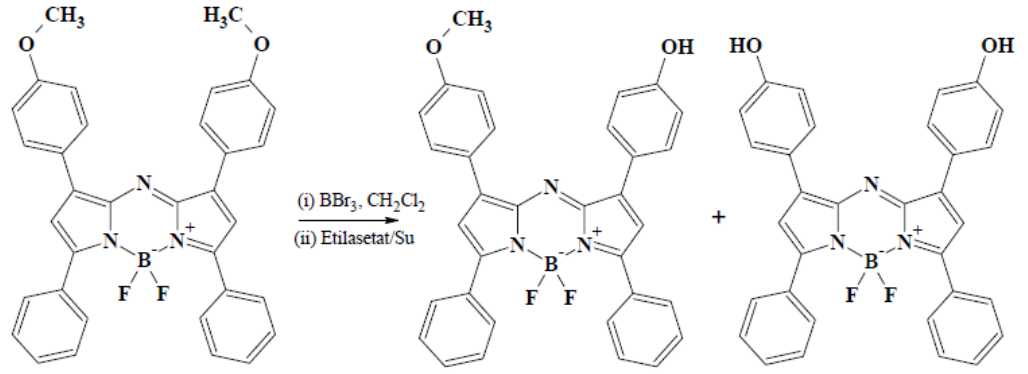
bromlanması uygun değildir. Çünkü bor atomuna bağlanan florürlerin değişmesi söz konusudur (3.2.6).



(3.2.6)

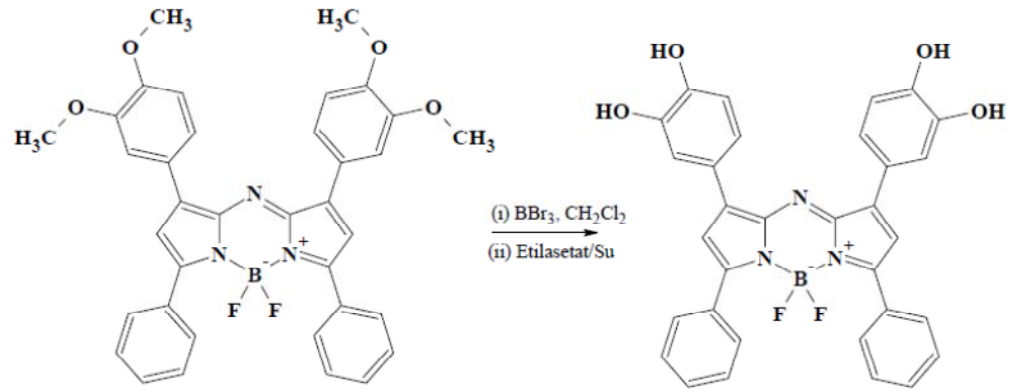
3.2.7 Hidroksi Aromatik Aza-BODİPY Bileşiklerinin (5a, 5b, 5c) sentez yöntemleri

Metoksi süstitüe Aza-BODİPY (4c) bileşiği diklormetan içerisinde çözülür. İçerisine BBr₃ ilave edilir. Karışım 1:1 Etilasetat/Su karışımında hidroliz edilir. Elde edilen karışım silika dolgulu kolonda ayrılarak bileşik 5a ve 5b elde edilir (3.2.7).



(3.2.7)

Çıkış maddesi olarak Dimetoksi sübtitüe Aza-BODİPY (**4d**) bileşiği kullanılarak gerçekleştirilen hidroliz sonucu **5c** bileşiği oluşmaktadır (3.2.8).



(3.2.8)

3.3 Soğurma Spektrumlarının Ölçülmesi

Maddenin ışığı soğurmasını incelemek için kullanılan düzeneğe soğurma spektrometresi adı verilir. Bir spektrometre; ışık kaynağı, dalga boyu seçicisi ve dedektörden oluşur. Bu ana bileşenlere ek olarak spektrometrelerde ışığı toplamak, odaklamak, yansıtma, iki demete bölmek ve örnek üzerine göndermek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüler ve giriş ve çıkış aralıkları vardır. Örnek ise kullanılan ışık kaynağının dalga boyu aralığında geçirgen maddeden yapılmış hücelere konularak ışık yoluna yerleştirilir.

Bu tez çalışmasında kullanılan bileşiklerin doğrusal soğurma özellikleri Şekil 3.2’de gösterilen Shimadzu UV-1800 spektrometresiyle elde edilmiştir. Bu spektrometre ile 190-1100nm arasındaki spektral bölgenin doğrusal soğurma spektrumu alınabilmektedir. Kullanılan 1mm kalınlığındaki quartz hücreler 300 nm’nin altında soğurma gösterdiği için deney sonuçları 300nm-1100 nm arasında verilecektir.



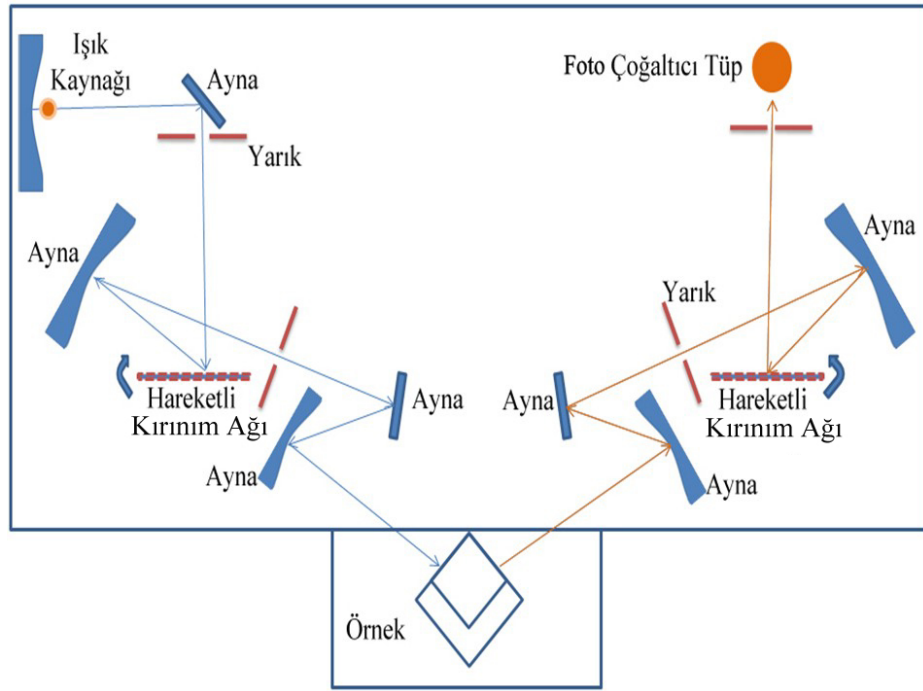
Şekil 3.2 Soğurma spektrometresi (Shimadzu UV-1800 foto 2012)

Aza BODİPY bileşiklerinin doğrusal soğurma spektrumları belirlenirken, önce referans spektrumu (baseline) almak için spektrometrenin içinde hem referans hem de malzemenin konulacağı yerlere çözücü madde THF dolu 1 mm kalınlığındaki quartz hücreler konularak alınacak spektrum bölgesi tarandı. Daha sonra malzemenin konulacağı yerden THF dolu hücre kaldırılıp, onun yerine aynı özelliklerde ve içerisinde Aza-BODİPY-THF çözeltisinin bulunduğu hücre konuldu ve spektrum bölgesi tarandı. Böylece hücreden ve çözücünden kaynaklanan soğurma spektrumuna katkıda bulunabilecek etki önlenmiş oldu.

3.4 Floresans Spektrumlarının Ölçülmesi

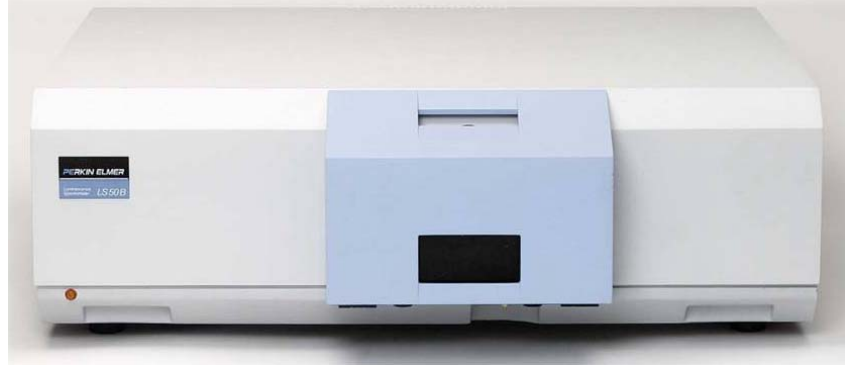
Soğurma spektrumu bilinen bir malzemenin, soğurmanın en büyük değere ulaştığı dalga boyunda veya daha küçük dalga boyunda uyararak floresans ölçümü alınmaktadır. 10 mm kalınlığındaki quartz hücre içerisine soğurma değeri 1 olacak şekilde hazırlanan malzemeler floresans spektrometresine yerleştirilir. Şekil 3.3’de görüldüğü gibi floresans spektrometresi 2 kısımdan oluşmaktadır. Birinci kısımda geniş spektruma

sahip ışık kaynağından çıkan fotonlar kırınım ağı yardımıyla dalga boylarına ayrılırlar bu sayede yarık ve filtre yardımıyla istenilen dalga boyunda malzemenin uyarılması sağlanır. İkinci kısımda ise malzemenin yayılan ışık yarık ve filtreden geçirildikten sonra kırınım ağı yardımıyla dalga boylarına ayrılır. Floresans ışımalarının şiddeti zayıf olabileceği için foto çoğaltıcı tüp kullanılmaktadır. Ölçüm sırasında malzeme sürekli olarak istenilen dalga boyunda uyarılırken, dönen kırınım ağı ile hangi dalga boyunda ışımaya olduğu aranmaktadır.



Şekil 3.3 Floresans spektrometresinin işleyişi

Bu tez çalışmasında kullanılan bileşiklerin floresans özellikleri Şekil 3.4'de gösterilen Perkin Elmer LS50B floresans spektrometresiyle belirlenmiştir. Bu spektrometre ile 200-800nm arasındaki bölgede malzeme uyarılabilmekte ve 200-900 nm aralığında da floresans ölçülebilmektedir.



Şekil 3.4 Floresans spektrometresi (Perkin Elmer LS50B foto 2012)

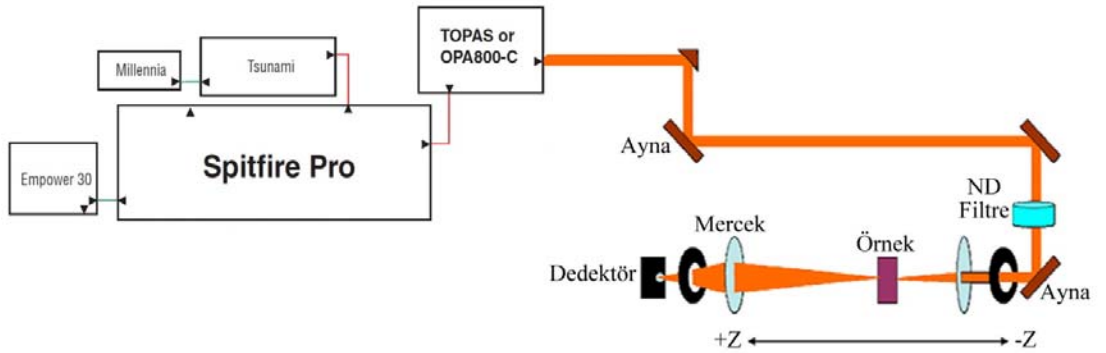
3.5 Doğrusal Olmayan Optiksel Özelliklerin Belirlenmesi

3.5.1 Z-Tarama deney düzeneği

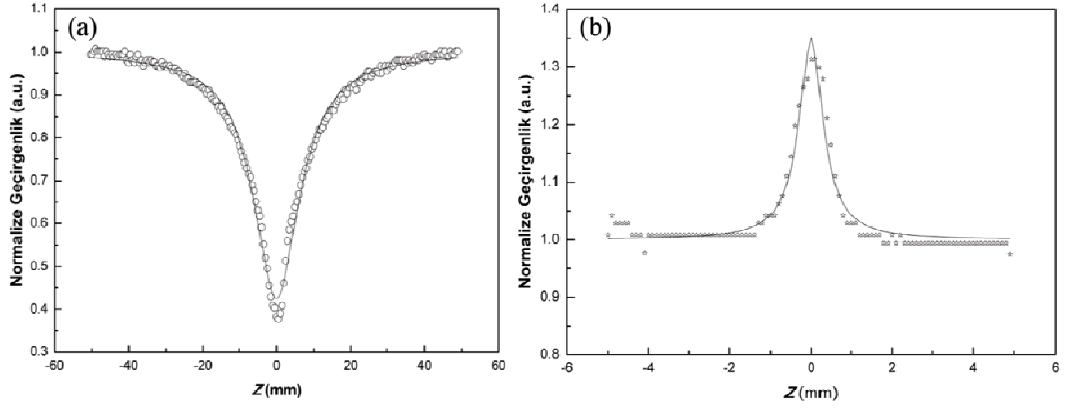
Z-tarama tekniği doğrusal olmayan kırılma ve soğurma değişimlerini belirlemek için kullanılan yöntemlerden biridir. Basit bir şekilde yorumlanabilmesinin yanında basit uygulanabilirliğinin olması bu tekniği kullanışlı kılmaktadır. Bu teknik ilk olarak Bahae ve çalışma arkadaşları tarafından keşfedilmiştir (Bahae vd. 1990). Bu teknikte tek ışın demeti kullanıldığından dolayı diğer tekniklere göre çok daha kolaydır. Z- tarama tekniğini diğer tekniklerden üstün kılan bir diğer özelliği ise, doğrusal olmayan kırılma indisleri ve soğurma değerlerinin büyüklüğüne ve işaretlerine duyarlı olmasıdır. Bu teknik iki bölümden oluşmaktadır; açık yarık ve kapalı yarık Z-tarama bölümü. Kapalı yarık bölümünde malzemelerin doğrusal olmayan kırılma indisleri belirlenirken, açık yarık Z tarama bölümünde doğrusal olmayan soğurma ve doyurulabilir soğurma etkileri belirlenebilmektedir. Doğrusal olmayan kırılma indisleri değişimleri bu çalışma kapsamının dışında olduğundan dolayı kapalı yarık Z-tarama bölümü üzerinde durulmayacaktır.

3.5.1.1 Açık yarık Z-Tarama deneyi

Açık yarık z-tarama deneyi, doğrusal olmayan soğurma katsayısı (β) veya doyum eşik şiddetini (I_{SAT}) belirleme yöntemlerinden birisidir. Açık yarık Z-tarama bölümünde malzemeden geçen ışının tamamı bir mercekle vasıtasıyla toplanır ve dedektöre gönderilir. Böylece, bu durumda doğrusal olmayan geçirgenlik sadece doğrusal olmayan soğurma veya doyurulabilir soğurma olması durumunda değişir. Açık yarık Z-tarama deney düzeneği Şekil 3.5’de gösterilmektedir. TEM₀₀ moduna ve Gaussian profiline sahip bir ışın demeti ince kenarlı bir mercekle yardımı ile ($L \ll R_z$, burada R_z havada ışık demetinin Rayleigh aralığıdır) odaklanarak malzemeye düşürülmektedir. Malzeme merceğin önünden başlayarak hareket ettirilerek odağa getirilir ve odakta geçirilip uzaklaştırılarak farklı şiddetlere maruz bırakılır. Bu durumda malzemenin odağa gelip oradan uzaklaşması durumunda dedektöre düşürülen enerji oranında iki farklı durum oluşabilir. Bu durumlardan birincisinde; merceğin önünde şiddetin düşük olmasından dolayı sadece doğrusal soğurma oluşur. Malzeme doğrusal olmayan tepkinin gözleneceği şiddetin olduğu bölgeye geldiğinde (odağa yaklaştığında), doğrusal soğurmaya ek olarak doğrusal olmayan soğurma da katkıda bulunur ve dedektöre ulaşan enerjide düşüş oluşur. Bu düşüş, şiddetin en yüksek olduğu odak noktasına ulaşıncaya kadar devam eder. Malzeme odağı geçtikten sonra şiddet tekrar artmaya başlayacağından dolayı, dedektöre ulaşan enerji giderek artmaya başlar ve tekrar doğrusal olmayan tepkinin gözlenemeyeceği bölgeye ulaşıldığında sadece doğrusal soğurma gözlenir. Dedektör tarafından ölçülen enerji değerleri 1’e normalize edilerek Şekil 3.6’de gösterilen doyurulabilir soğurma eğrisi elde edilir.



Şekil 3.5 Z Tarama deney düzeneği



Şekil 3.6 Z-Tarama örnek deney grafikleri
a.Doğrusal olmayan soğurma, b. Doyurulabilir soğurma

3.5.2 Deney düzenğinde kullanılan malzeme ve donanımlar

3.5.2.1 Lazer

Bu deneyde Ti:Safir lazer ve yükseltici (Spitfire Pro) sisteminden elde edilen, 800 nm dalga boylu, 1 kHz frekanslı ve 45 fs atma süreli lazer ışığı OPA' da (Optik Parametrik Yükselteç) 250 – 2800 nm arasında ayarlanabilir ışın elde etmek için kullanıldı.

3.5.2.2 Mercek

Mercekler lazer demetini odaklamak veya toplamak için kullanılırlar. Işın odaklanarak yeterli derecede yüksek şiddet elde edilir. Kullanılacak merceğin Rayleigh uzunluğu, demetin ilerleme yönündeki demet yarıçapının, merkezi bel kalınlığından katı kadar arttığı uzunluktur ve malzeme kalınlığından büyük olmalıdır. Aksi takdirde malzeme kalınlığı boyunca üzerindeki noktalarda farklı şiddetler oluşacaktır. Rayleigh uzunluğunu arttırmak için odak uzaklığı büyük olan mercek kullanılmalıdır. Bu tez çalışmasında 1mm kalınlığındaki hücreler için odak uzaklığı 200 mm olan mercek kullanılmıştır.

3.5.2.3 Soğurucu filtre

Soğurucu filtreler üzerine düşen ışının bir kısmını soğurur diğer kısmını geçirirler. Dolayısıyla gelen ışının enerjisini düşürürler. Dedektörün veya malzemenin doyuma veya hasara uğramasını engellemek için önlerine yerleştirilirler.

3.5.2.4 Germanyum dedektör

Kızıl ötesi bölgede gelen ışımı algılayıp elektriksel sinyale dönüştürür. Germanyum dedektörün ürettiği elektrik sinyali analog bir sinyal olup üzerindeki gürültünün azaltılarak dijitale çevrilmesi gerekmektedir. Kullanılan dedektörün dalga boyu aralığı 800 nm - 18000 nm' dir.

3.5.2.5 Güç metre

Lazer ışığının gücünü ölçmek için kullanılır. Lazer çıkışındaki yüksek gücü ölçmek için yüksek şiddete dayanıklı güç ölçer kullanılmıştır fakat yüksek güçlerde çalıştığı için hassasiyeti düşüktür. Yüksek güçler için kullanılan güç metre Gentec-eo firmasına ait UP-19K-VM-30H modelidir, maksimum 3 J ölçebilmektedir ve hassasiyeti 0,1 mJ'dür. Düşük güçlerdeki lazer demetinin gücünü ölçmek için ise düşük güçlerde çalışan daha hassas bir güç metre kullanılmıştır Bu güç metre ise yine Gentec-eo firmasına ait XLE4 modelidir. Bu güç metre ile 100 nJ-4 mJ arasında ölçüm alınabilmektedir.

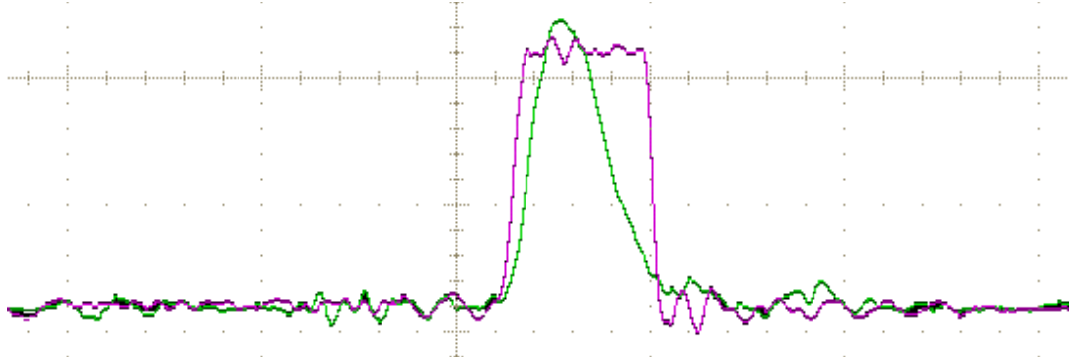
3.5.2.6 Ortalama alıcı sistem (BOXCAR)

Dedektörden gelen analog sinyallerin önce ortalamasını alarak sinyal/gürültü oranını yükseltir, sonra da bu sinyalleri dijital hale dönüştürerek bilgisayara yollar. Bu sistem kapılı integratör, ortalama alıcı, yükseltici ve bilgisayar ara yüzü adı verilen modüllerden oluşmaktadır. Kapılı integratör modülü gelen sinyali almak için sinyal geldiği anda bir kapı açar. Bu kapının ne zaman açılacağı lazerden çıkan bir tetikleme sinyali tarafından belirlenir. Dedektörden okunan sinyal ile açılan kapı arasındaki yol farkı bu sinyaller arasında bir zaman farkı oluşturur ve kapı dedektörden okunan sinyalden önce açılır. Hem bu zaman farkını gidermek hem de kapının dedektörden gelen sinyal süresince açık kalmasını sağlamak için dedektörden gelen sinyal ve ortalama alıcı sistemde oluşturulan kapı sinyali osiloskopta görüntülenir. Ortalama alıcı sistem ve osiloskop lazerin elektronik ünitesinden alınan tetikleme sinyali ile tetiklenir. Ortalama alıcı modülün ayarları değiştirilerek osiloskopta görüntülenen kapı sinyali ve dedektörden gelen sinyaller arasındaki zaman farkı sifira indirgenir ve kapı süresinin uzunluğu ayarlanır. Böylece lazer sinyali geldiği anda kapının açılması, lazer sinyali bittiği anda da kapının kapanması sağlanır. Sinyallerdeki gürültü ne kadar küçük olursa

alınan veriler o kadar doğru olur. Bu nedenle sinyalin gürültüye oranını arttırmak gerekmektedir. Yukarıda bahsedilen kapı ayarları sayesinde lazer sinyalinden farklı zamanlarda sistemde oluşan gürültülerin sinyale karışması önlenir. Kapıdan geçen lazer sinyalinin üzerindeki gürültüler ise ortalama alınarak giderilir. Bu nedenle kapılı integratör ile toplanan sinyal ortalama alıcı modüle gönderilir. Bu modül kayan ortalama mantığı ile çalışarak gelen belli sayıda sinyalin ortalamasını alır. Ortalamaya alınan sinyallerin sayısı arttıkça gerekli olan sürenin uzunluğu artmaktadır. Ortalaması alınan sinyal sayısı azaltıldığında ise gürültünün etkisi büyümektedir. Bu yüzden hem zaman hem gürültü bakımından optimum sayıda veri ortalamaya sokulmalıdır. Deneyler 100 adet verinin ortalaması alınarak yapılmıştır. Lazerin tekrarlama frekansı 10000 Hz olduğundan ortalamaya giren 100 adet verinin toplanması için 0,1s gerekmektedir. 100 adet sinyalin ortalaması alındıktan sonra dijitale çevrilecek bir sinyal elde edilir. Daha sonra ortalamaya ilk giren veri çıkarılır ve kapıdan geçen son geçen veri ortalamaya katılır. Bu şekilde her defasında ilk veri çıkarılıp kapıdan son geçen veri ortalamaya alınarak dijitale çevrilecek sinyaller elde edilir. Ortalaması alınmış sinyaller dijitale çevrilmek üzere bilgisayar ara yüzüne gönderilir. LabVIEW programında yazılan otomasyon programı ile bilgisayar ara yüzünde dijitale çevrilmiş veriler GPIB bağlantısı yardımı ile okunarak bilgisayara aktarılır. Kullanılan ortalama alıcı sistem iki kanallı olduğundan tüm bu işlemleri farklı iki dedektörden gelen sinyaller için ayrı ayrı yapmaktadır.

3.5.2.7 Osiloskop

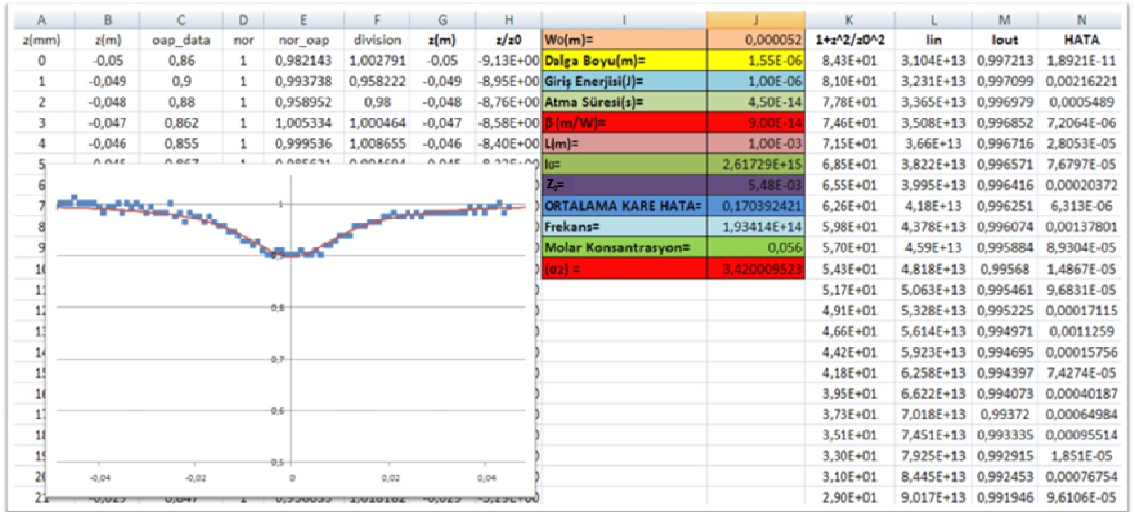
Gelen sinyali görüntülemek üzere Tetronix DPO-4104 marka osiloskop kullanılmıştır. Kapılı integratör, kapı açıldığında osiloskoba kapının süresini ve açılma zamanını belirten bir sinyal ile dedektörden okunan analog sinyali yollar. Bu sinyaller osiloskopta gözlenerek kapının dedektörden sinyal geldiği anda açılmasını sağlamak için kapı gecikmesi ayarlanır. Ayrıca dedektörlerin doyumuna ulaşip ulaşmadığı da osiloskoplar vasıtası ile gözlenebilir. Eğer osiloskopta gözlenen sinyal doyumuna ulaşmışsa dedektörlerin önüne soğurucu filtreler yerleştirilir. Aşağıdaki şekilde senkronize edilmiş kapı ve dedektör sinyallerinin osiloskoptaki görüntüsü görülmektedir.



Şekil 3.7 Osiloskop görüntüsü

3.5.3 Z-Tarama sonuçlarının arıtılması

Örneklerin doğrusal olmayan optik özellikleri en küçük kareler yöntemi kullanılarak, deneysel verilerin arıtılmasıyla hesaplanmıştır. Microsoft Office Excel’de yazılmış programda (Şekil 3.8) lazerin W_0 odak çapı, dalga boyu, giriş enerjisi, atma süresi, malzemenin molar konsantrasyonu ve hücrenin kalınlığı girilerek I_0 lazer ışınının odaktaki şiddeti hesaplanır.



Şekil 3.8 Z-Tarama sonuçlarının arıtıldığı program

$$(3.1)$$

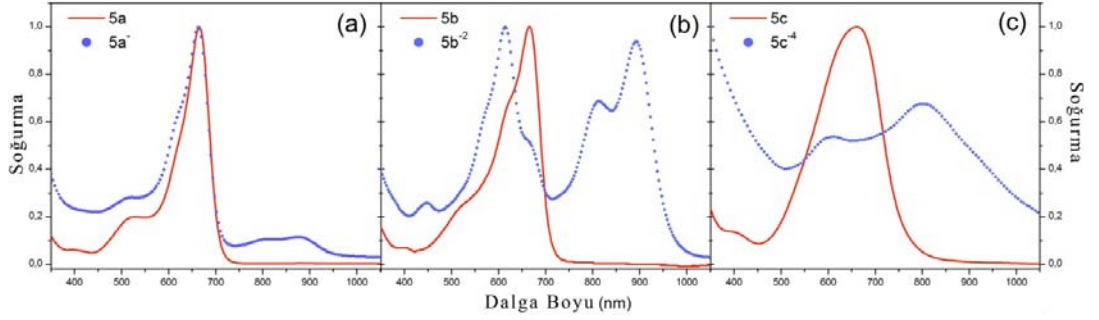
Denklem 3.1’de verilen geçirgenlik denklemiyle (Zheng vd. 2009) teorik ve deneysel sonuçlar en kk kareler yöntemi kullanarak arıtılır. Arıtım sonucunda en kk hata değerine karşılık gelen (β) doğrusal olmayan soğurma katsayısı hesaplanır. β değeri denklem 2.7’de yerine konularak iki foton soğurma tesir kesiti σ_2 hesaplanmaktadır.

4. BULGULAR

Bu bölümde incelenen **5a**, **5a⁻**, **5b**, **5b⁻²**, **5c** ve **5c⁻⁴** bileşiklerinin soğurma ve floresans spektrumları, Z-tarama sonuçları ve Z-tarama sonuçlarından elde edilen β ve σ_2 değerleri yer almaktadır.

4.1 Doğrusal Soğurma Spektrumları

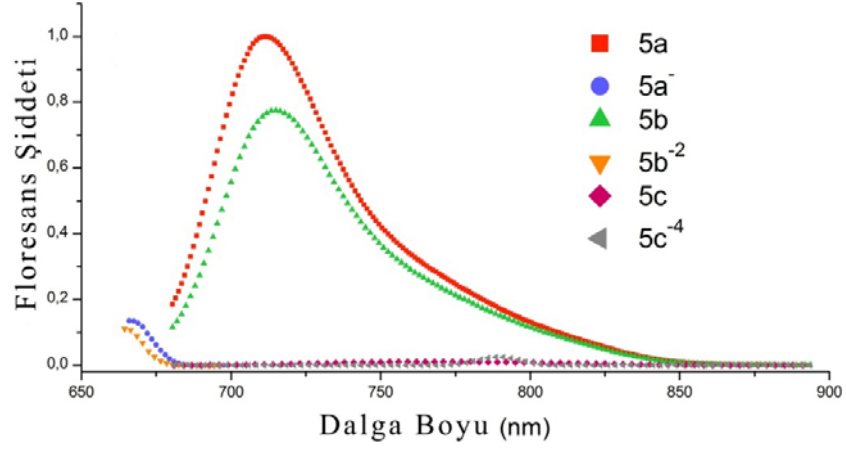
Şekil 4.1'de **5a**, **5a⁻**, **5b**, **5b⁻²**, **5c** ve **5c⁻⁴** bileşiklerinin 1 mm kalınlığındaki quartz hücrede alınmış ve 1'e normalize edilmiş soğurma spektrumları gösterilmektedir.



Şekil 4.1 Soğurma spektrumları a) **5a** ve **5a⁻** b) **5b** ve **5b⁻²** c) **5c** ve **5c⁻⁴**

4.2 Floresans Spektrumları

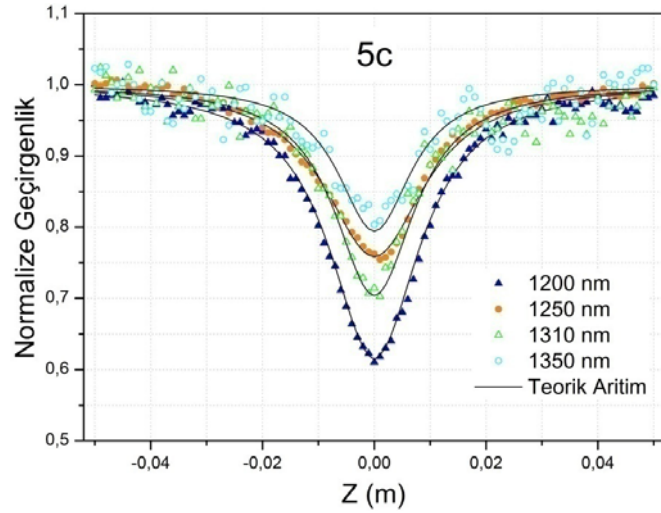
Şekil 4.2'de soğurması 1'e normalize edilmiş **5a**, **5a⁻**, **5b**, **5b⁻²**, **5c** ve **5c⁻⁴** bileşiklerinin 10 mm kalınlığındaki quartz hücrede elde edilmiş floresans spektrumları gösterilmektedir.



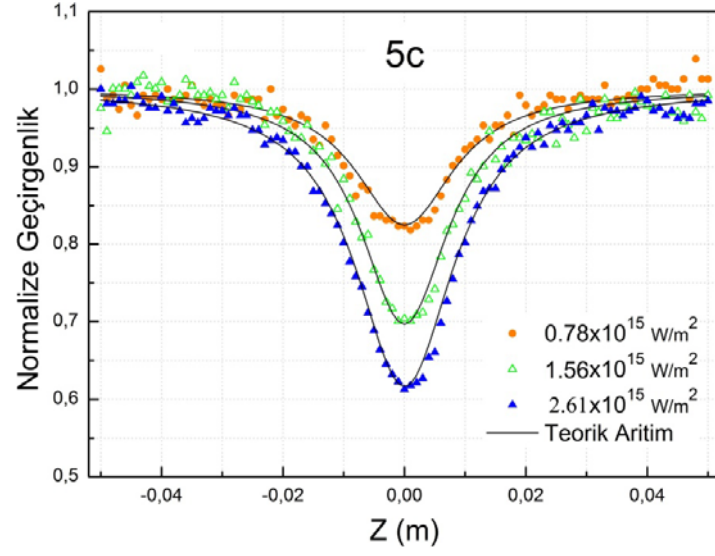
Şekil 4.2 Floresans spektrumu

4.3 Z - Tarama Sonuçları

Bu tez çalışmasında 1mm kalınlığındaki quartz hücrede 0,056 M konsantrasyonundaki **5a**, **5a⁻**, **5b**, **5b⁻²** ve **5c** bileşiklerinin 45 femtosaniye atma süreli lazer kaynağı ile açık yarık Z-Tarama deneyleri yapılmıştır. Bileşiklerin 2.61×10^{15} W/m² şiddetinde farklı dalga boylarında (Şekil 4.3) ve 1200 nm dalga boyunda farklı şiddetlerde (Şekil 4.4) elde edilen Z-Tarama deney grafikleri aşağıda verilmiştir.



Şekil 4.3 **5c** bileşiğinin farklı dalga boylarındaki açık yarık Z-Tarama grafikleri



Şekil 4.4 5c bileşiminin farklı şiddetlerdeki açık yarık Z-Tarama grafikleri

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1 Soğurma ve Floresans Spektrumlarının Yorumlanması

Bu tez çalışmasında farklı sayıda OH eklenmiş ve tuzlu yapıları elde edilmiş Aza-BODİPY bileşiklerinin (**5a**, **5a**⁻, **5b**, **5b**⁻², **5c** ve **5c**⁻⁴) soğurma spektrumları alınmıştır. Tuzlu yapı elde edilirken OH molekülünden kopan H atomu yapıya HCl eklenerek yeniden kazandırılmıştır ve tuzsuz yapı yeniden elde edilmiştir. Bu sayede yapıya tuz eklendiğinde kimyasal bir bozulma olmadığı anlaşılmıştır.

Hazırlanan **5a**, **5b** ve **5c** bileşiklerinin soğurma pikleri sırasıyla 666 nm, 660 nm ve 654 nm olarak ölçülmüştür. Eklenen OH miktarına göre soğurma dalga boyu spektrumun mavi bölgesine kaymaktadır. Soğurma spektrumu ölçüm sonuçları bu bileşiklerin telekomünikasyon dalga boyu aralığında iki foton soğurma özelliği olabileceğini göstermektedir. Bileşiklerin tuzlu yapıları elde edildiğinde (**5a**⁻, **5b**⁻² ve **5c**⁻⁴) düşük şiddetteki soğurma pikleri artarken yüksek şiddetteki soğurma pikleri azalmaktadır. Bu sayede yine telekomünikasyon dalga boyu aralığında iki foton soğurma etkisi gösterebilecek bileşikler elde edilmiştir. Fakat **5c**⁻⁴ bileşiğinin 1300 nm'ye kadar soğurma özelliği göstermesi nedeniyle telekomünikasyon dalga boyu aralığında iki foton soğurma özelliği incelenememiştir. Çünkü uygulama alanları için iki foton soğurması olan dalga boylarında tek foton soğurmasının olmaması gerekmektedir.

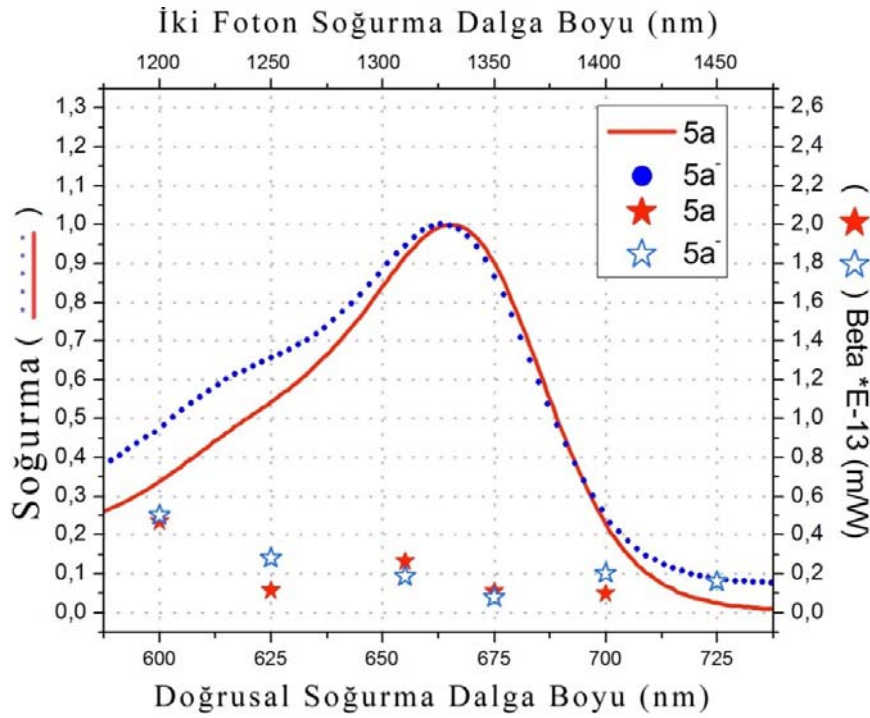
Aza-BODİPY bileşikleri yüksek kuantum verimlilikleriyle oldukça keskin floresans yapmaya meyilli moleküllerdir. Yapılarındaki küçük değişikliklerle floresans karakteristikleri değiştirilebilir. Bu tez çalışmasında soğurma şiddeti 1'e normalize edilmiş **5a**, **5a**⁻, **5b**, **5b**⁻², **5c** ve **5c**⁻⁴ bileşiklerinin 10 mm'lik quartz hücrede floresans spektrumları elde edilmiştir. Referans malzemesi olmadığı için bu bileşiklerin kuantum verimlilikleri hesaplanamamıştır. Bu bileşiklerin floresans grafikleri en büyük şiddete sahip **5a** bileşiğine normalize edilerek çizilmiştir.

5a bileşiğine kıyasla **5b** bileşiğinin floresans şiddeti azalmakta ve **5c** bileşiğinin floresans şiddeti nerdeyse kaybolmaktadır. Aynı şekilde bu bileşiklerin tuzlu yapılarında floresans şiddeti büyük oranda azalmaktadır ve **5c**⁻⁴'de tamamen yok

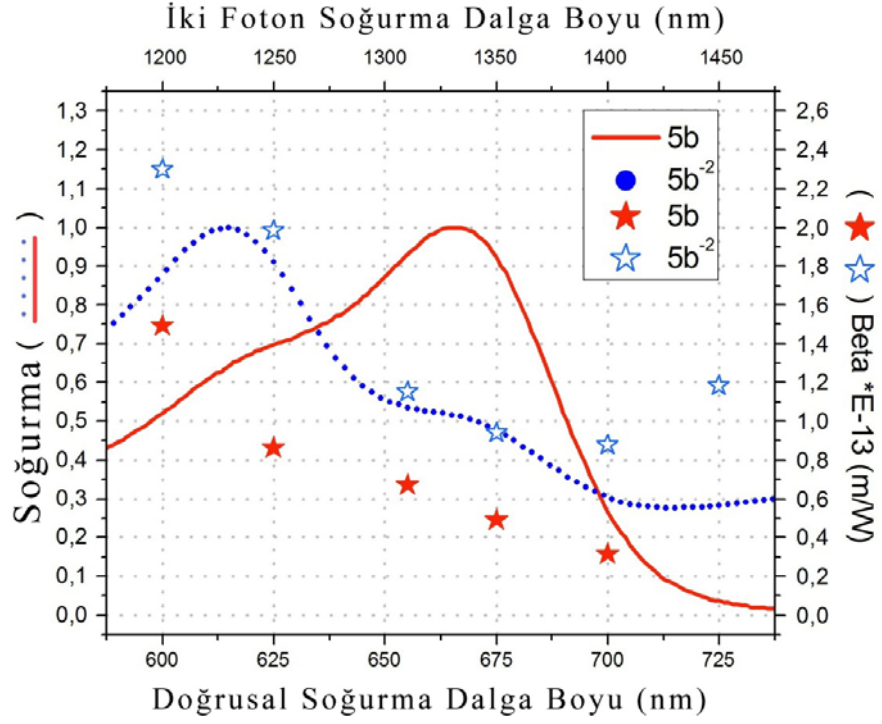
olmaktadır. Bu durum Aza-BODİPY yapısı ile eklenen yan grupları arasında elektron transferi arttıkça floresans şiddetleri azalması olarak yorumlanmaktadır (Tachikawa vd. 2010). Yakın kızıl ötesi bölge boyaları için floresans, soğurma dalga boyu farkı önemli bir yer teşkil etmektedir. Bu farkın büyük olması ışığın saçılmasını önlediği için görüntüleme sistemlerinde net görüntülerin elde edilmesini sağlamaktadır. Bileşikler arasında en büyük fark **5b** bileşiği için 80 nm'dir.

5.2 Z-Tarama Sonuçlarının Yorumlanması

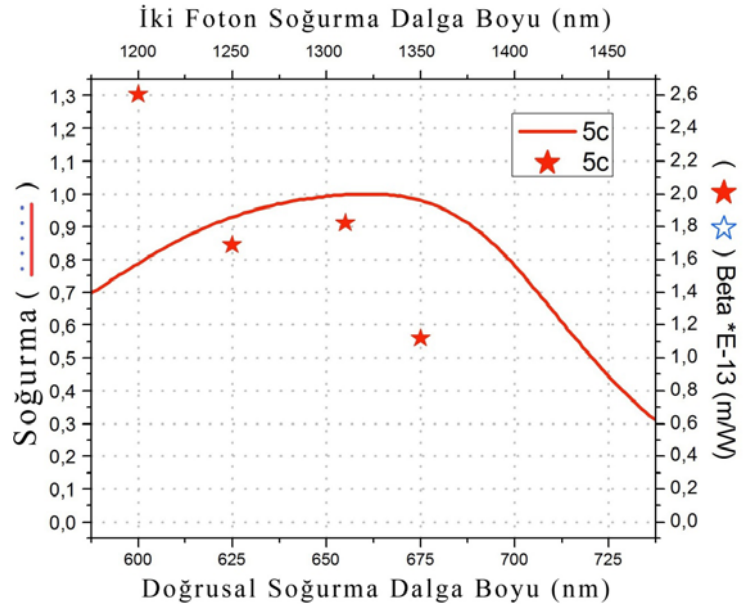
5a, **5a⁻**, **5b**, **5b⁻²** ve **5c** bileşiklerinin 45 femtosaniye atma süreli lazer kaynağı kullanılarak farklı dalga boylarında ve şiddetlerde açık yarıklı Z-Tarama deneyleri yapılmıştır. Deney sonucunda en yüksek iki foton soğurma etkisi 1200 nm dalga boyunda ve $2.61 \times 10^{15} \text{ W/m}^2$ şiddetinde elde edilmiştir. Z-Tarama deneyi sonucunda elde edilen veriler Denklem 3.1'de verilen geçirgenlik denklemiyle, teorik verilerden en küçük kareler yöntemi kullanarak arıtılmıştır. Arıtım sonucunda en küçük hata değerine karşılık gelen (β) doğrusal olmayan soğurma katsayıları ve iki foton soğurma tesir kesiti σ_2 (Şekil 5.4) hesaplanmıştır.



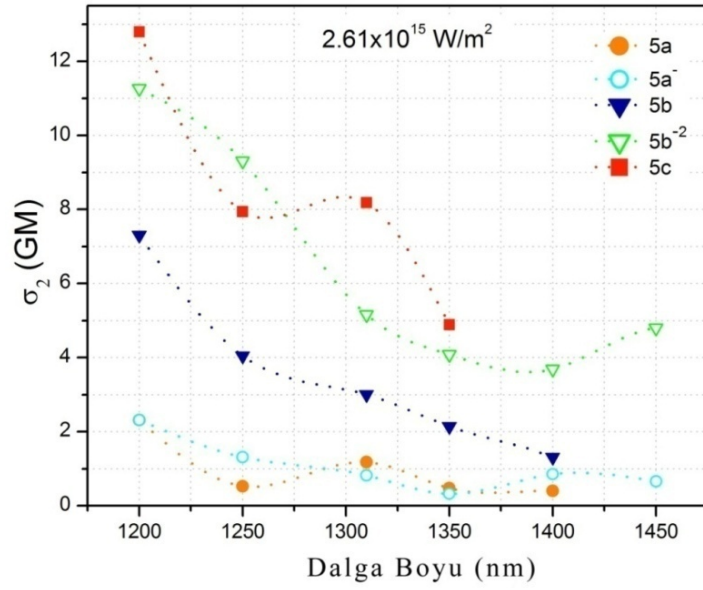
Şekil 5.1 **5a**, **5a⁻** doğrusal olmayan soğurma katsayıları (β)



Şekil 5.2 **5b**, **5b⁻²** doğrusal olmayan soğurma katsayıları (β)



Şekil 5.3 **5c** doğrusal olmayan soğurma katsayıları (β)



Şekil 5.4 İki foton soğurma tesir kesiti (σ_2) grafiği

Şekil 5.4'de görüldüğü gibi 12.8 GM olarak hesaplanan en büyük etki 1200 nm dalga boyunda **5c** bileşiğinde görülmektedir. Fakat bu etki literatür ile kıyaslanamayacak kadar küçüktür. Çünkü literatürde en büyük 1070 GM (Bouit vd. 2009) değerlerine ulaşılmıştır. Elde ettiğimiz sonuçlar Aza-BODİPY ile yan gruplar arasında elektron transferi arttıkça iki foton tesir kesiti değerinin artacağını göstermektedir. Bu nedenle Aza-BODİPY bileşiklerine çok yüksek elektron verici yan gruplar bağlanmalıdır.

KAYNAKLAR

- Acar, E.T. 2008. Kanserın Fotodinamik Terapisinde Kullanılan Metaloftalosiyanınların Kuantum Kimyasal Yöntemlerle Fizikokimyasal Ve Fotofiziksel Özelliklerinin Araştırılması, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bilimleri Enstitüsü.
- Allik, T.H., Hermes, R.E., Sathyamoorthi, G. and Boyer J.H. 1994. Spectroscopy and Laser Performance of New BF₂-Complex Dyes in Solution. SPIE Proceedings: Visible and UV Laser Vol. 240. pp. 2115.
- Atkins, P.W. 1986. Physical Chemistry. Oxford University Press, New York.
- Bahae, M. S., Said A. A., Wei T. H., Hagan D. J. and Stryland E. W. V. 1990. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. IEEE J.Quantum Electron. 26, 760-769.
- Bass, M., Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W. and Weinreich, G. 1962. Optical Mixing. Phys. Rev. Lett. 8, 18-18.
- Bass, M., Franken, P. A., Ward, J. F. and Weinreich, G. 1962. Optical Rectification. Phys. Rev. Lett. 9, 446-448.
- Beverina, L. and Pacher, P. 2005. J. Am. Two-photon absorption at telecommunications wavelengths in a dipolar chromophore with a pyrrole auxiliary donor and thiazole auxiliary acceptor. Chem. Soc. 127, 7282.
- Bouit, P.A., Kamada K., Feneyrou P., Berginc G.,Toupet L., Maury O. and Andraud C. Two-Photon Absorption-Related Properties of Functionalized BODIPY Dyes in the Infrared Range up to Telecommunication Wavelengths. 2009. Adv. Mater. 21, 1151–1154
- Boyd, R. W. 1992. Nonlinear Optics. Academic Press.
- Denk, W., Strickler, J. H. and Webb W.W. 1990. Two-photon laser scanning fluorescence microscopy. Science 248, 73- 76.
- Denning, R. G. and Anderson H. L. 2009. Two-Photon Absorption and the Design of Two-Photon. Angew. Chem. Int. Ed. 2009, 48, 3244 – 3266.
- Dy, J. T., Maeda, R., Nagatsuka, Y., Ogawa, K., Kamada, K., Ohta, K. and Kobuke, Y. 2007. A Photochromic Porphyrin-perinaphthothioindigo Conjugate and its Two-photon Absorption Properties. Chem. Commun. 5170 – 5172.

- Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W. and Weinreich, G. 1961. Generation of Optical harmonics. *Phys. Rev. Lett.* 7, 118-119.
- Göppert, M. 1931. Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen *Ann. Phys.* 401, 273-294.
- Guang, S. H. and Song, H. L. 1999. *Physics of Nonlinear Optics*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd.
- He, G.S., Tan, L.S., Zheng, Q. and Prasad, P.N. 2008. Multiphoton absorbing materials: molecular designs, characterizations, and applications. *Chem. Rev.* 108, 1245.
- Kaiser, W. and Garrett, C. G. B. 1961. Two-photon excitation in CaF₂:Eu²⁺ *Phys. Rev. Lett.* 7, 229 – 231.
- Kawata, S. and Kawata, Y. 2000. Three-dimensional optical data storage using photochromic materials. *Chem. Rev.* 100, 1777 – 1788.
- Killoran, J., Allen, L., Gallagher, J. F, Gallagher, W. M. and O'Shea Donal F. 2002. Synthesis of BF₂ chelates of tetraarylazadipyrromethenes and evidence for their photodynamic therapeutic behaviour. *Chem. Commun.* pp.1862–1863.
- Kim, S., Ohulchansky, T.Y., Pudavar, H.E., Pandey R.K., Prasad P.N. 2007. Organically Modified Silica Nanoparticles Co-Encapsulating Photosensitizing Drug and Aggregation-Enhanced Two-Photon Absorbing Fluorescent Dye Aggregates for Two-Photon Photodynamic Therapy. *J. Am. Chem.Soc.* 129, 2669.
- Loudet, A. and Burgess, K. 2007. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties. *Chem. Rev.* 107, 4891.
- Luo, Y., Rubio-Pons, O., Guo, J.D. and Agren, H.. 2005. J. Charge-transfer Zn-porphyrin derivatives with very large two-photon absorption cross sections at 1.3-1.5 microm fundamental wavelengths. *Chem. Phys.* 122, 096101.
- Marder, S. R. 2006. Organic Nonlinear Optical Materials: Where we have been and where we are going. *chem. commun.* 131 – 134.
- Neihuhr, K. E. 1963. Generation of Laser Axial Mode Difference Frequencies in a Nonlinear Dielectric. *Appl. Phys. Lett.* 2, 136-137.
- Parthenopoulos, D. A. and Rentzepis, P. M. 1989. Three Dimensional. Optical Storage Memory. *Science* 245, 843-845.

- Rogers, M. A. T. 1943. 4-Diarylpyrroles. Part I. Synthesis of 2-4-diarylpyrroles and 2-2-4-4 tetra-arylazadipyrromethines. *J. Chem. Soc.* pp. 590.
- Samoc, M., Morrall, J.P., Dalton, G.T., Cifuentes, M.P., Humphrey, M.G., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007. Two-photon and three-photon absorption in an organometallic dendrimer. *Chem. Int. Ed.* 46, 731.
- Sarikaya, Y. 2000. *Fizikokimya. Gazi Kitabevi, Ankara.*
- Tachikawa, T., Wang, N., Yamashita, S., Cui, S., Majima, T. 2010. Design of a Highly Sensitive Fluorescent Probe for Interfacial Electron Transfer on a TiO₂ Surface. *Angew. Chem. Int. Ed.* 49, 8593-8597
- Terenziani, F., Katan, C., Badaeva, E., Tretiak, S. and Blanchard-Desce, M. 2008. Enhanced Two-Photon Absorption of Organic Chromophores: Experimental and Theoretical Assessments. *Adv. Mater.* 20, 4641.
- Terhune, R. W., Maker, P. D. and Savage, C. M. 1962. Optical harmonic Generation in Calcite. *Phys. Rev. Lett.* 8, 404-406.
- Walker, E. and Rentzepis, P. M. 2008. Two-photon technology: a new dimension. *Nat. Photonics* 2, 406 – 408.
- Wang, J., Bahae, M. S., Said, A. A., Hagan, G. J. and Van Stryland, E. W. 1994. Time-Resolved Z-scan Measurements of Optical Nonlinearities. *J. Opt. Soc. Am. B* 11, 1009-1017.
- Zhao, W. and Carreira, E. W. 2005. Conformationally Restricted Aza-BODIPY: A Highly Fluorescent, Stable, Near-Infrared-Absorbing Dye. *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol.44, pp.1677 –1679
- Zheng, Q., He, G. S. and Prasad P. N. 2009. A novel near IR two-photon absorbing chromophore: Optical limiting and stabilization performances at an optical communication wavelength. *Chemical Physics Letters*, 250-255.
- Zheng, Q., Xu, G. and Prasad P.N. 2008. Conformationally restricted dipyrromethene boron difluoride (BODIPY) dyes: highly fluorescent, multicolored probes for cellular imaging. *Chem. Eur. J.* 14 5812- 5819.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Birhan UĞUZ

Doğum Yeri : Mersin

Doğum Tarihi : 3 Kasım 1986

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Mersin Hacı Sabancı Lisesi, 2004.

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü, 2010.

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı (Eylül 2010-Mayıs 2012)