

**PYRONİN B VE PYRONİN Y'NİN POLİVİNİL
SÜLFATLI ORTAMDA FOTOFİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

Muzaffer TÜRK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Yrd. Doç. Dr. Mustafa ARIK

2009

Her hakkı saklıdır

ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PYRONİN B VE PYRONİN Y'NİN POLİVİNİL SÜLFATLI ORTAMDA
FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Muzaffer TÜRK

KİMYA ANABİLİM DALI

ERZURUM

2009

Her hakkı saklıdır

Yrd. Doç. Dr. Mustafa ARIK danışmanlığında Muzaffer TÜRK tarafından hazırlanan bu çalışma 13.08.2009 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Yavuz ONGANER

imza : 

Üye : Doç. Dr. Neslihan EKİNCİ

imza : 

Üye : Yrd. Doç. Dr. Mustafa ARIK

imza : 

Yukarıdaki sonucu onaylarım

Prof. Dr. Ömer AKBULUT

Enstitü Müdürü

ÖZET
YÜKSEK LİSANS TEZİ
PYRONİN B VE PYRONİN Y'NİN POLİVİNİL SÜLFATLI ORTAMDA
FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Muzaffer TÜRK
Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mustafa ARIK

Ksanten türevlerinden olan Pyronin B (PyB) ve Pyronin Y (PyY)'nin polivinil sülfat ile etkileşimi moleküler absorpsiyon ve floresans spektroskopisi teknikleri kullanılarak incelendi. Katyonik dye bileşiklerinden PyB ve PyY'nin negatif yüklü polielektrolit polivinil sülfat ile olan etkileşimi sonucunda her iki dye bileşiğinin konsantrasyonunun artırılmasıyla absorpsiyon spektrumlarında monomer bandına göre mavi bölgeye kaymış yeni bir bandın oluşumu gözlemlendi. Moleküler eksiton teorisine göre, H agregat olarak adlandırılan bu oluşumun, floresans özellik göstermemesi iki dye bileşiğinin polivinil sülfatlı ortamda floresans kuantum verimlerinde azalmaya neden olduğu belirlenmiştir. Bu sistem için dimer-monomer dengesinin yanı sıra, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dimerizasyon dengesi üzerine etki eden faktörler bazı termodinamik parametrelerle tartışıldı.

2009, 57 sayfa

Anahtar Kelimeler: Ksanten Bileşikleri, Eksiton Teorisi, H agregat, J agregat, Polivinil Sülfat (PVS)

ABSTRACT

Master Thesis

AN INVESTIGATION OF PHOTOPHYSICAL PROPERTIES OF PYRONIN B AND PYRONIN Y IN POLYVINIL SULFATE MEDIUM

Muzaffer TÜRK

Atatürk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Mustafa ARIK

Molecular dynamics of Pyronin B (PyB) and Pyronin Y (PyY) which are xanthenes derivatives in polyvinyl sulphate medium were investigated by using molecular absorption and fluorescence spectroscopy techniques. It was observed that interactions between negatively charged polyvinyl sulphate and cationic dye compound PyB and PyY cause a new blue-shifted absorption band compared to the monomer absorption band by increasing dye concentration. According to the exciton theory; this new band is called as H aggregate. Owing to non fluorescence properties of H aggregate, a decrease in fluorescence quantum yields of both compounds in polyvinyl sulphate medium was observed. For this system, dimer-monomer equilibrium was discussed by employing some thermodynamic parameters which were determined as a function of temperature.

2009, 57 pages

Keywords: Xanthene Compounds, Exciton Theory, H aggregates, J aggregates Polyvinyl Sulphate (PVS).

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak hazırladığım bu çalışma, Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünde gerçekleştirilmiştir.

Çalışmalarım esnasında desteğini esirgemeyen, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım çok değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Mustafa ARIK'a teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında her türlü imkanı sağlayan Atatürk Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Ö. İrfan KÜFREVİOĞLU'na ve Kimya Bölümü Başkanı Sayın Prof. Dr. Nurullah SARAÇOĞLU'na teşekkür ederim.

Çalışmalarım sırasında derin bilgi ve tecrübelerinden faydalandığım çok değerli hocam Sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER'e derin minnet ve şükranlarımı sunarım. Tez çalışmam sırasında her türlü yardımlarından dolayı Sayın Yrd. Doç. Dr. Kadem MERAL'e, Sayın Arş. Gör. Mahmut TOPRAK'a, Sayın Arş. Gör. Ebru BOZKURT'a, Sayın Arş. Gör. Burcu Meryem AYDIN'a, Sayın Arş. Gör. Tuğba ŞENGÜL'e, Sayın Uzman Murat ACAR'a ve tüm kimya bölümü çalışanlarına teşekkür ederim.

Muzaffer TÜRK

Ağustos 2009

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	viii
1.GİRİŞ.....	1
1.1 .Moleküler Agregatlar.....	4
1.2. Moleküler Dimerin Yapısı.....	6
1.2.1. Paralel (Sandwich) Yapı.....	7
1.2.2. Baş-Kuyruk (Head To Tail) Yapı.....	9
2.KAYNAK ÖZETLERİ.....	20
3.MATERYAL ve METOD.....	29
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	29
3.2. Kullanılan Alet ve Cihazlar.....	29
3.3. Numunelerin Hazırlanması.....	29
3.4. Deney Sıcaklıkları.....	30
3.5. Metotlar.....	30
3.5.1. Floresans ve absorpsiyon spektrumlarının alınması ve absorbands ölçümleri	30
3.5.2. Floresans kuantum veriminin hesaplanması.....	30
4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	32
4.1. PyB ve PyY'nin Polivinil Sülfat ile Etkileşimi.....	32
5.SONUÇ.....	54
KAYNAKLAR.....	56
ÖZGEÇMİŞ	

SİMGELER DİZİNİ

α	Agregattaki İki Monomer Molekülünün Geçiş Dipol Momenti Arasındaki Aç
R	Agregattaki İki Monomer Arasındaki Mesafe
ν	Dalgasayısı
C_D	Dimer Konsantrasyonu
K	Dimerizasyon Denge Sabiti
f_D	Dimerin Osilatör Gücü
ϵ_D	Dimerin Molar Absorptivite Katsayısı
Φ_f	Floresans Kuantum Verimi
ν	Frekans
σ	Gaussian Dağılım Genişliği
$ \overline{M} ^2$	Geçiş Dipol Momenti
ΔG°	Gibbs Serbest Enerji Değişimi
D_H	H agregat
D_J	J agregat
n	Kırılma İndisi
C	Konsantrasyon
ϵ	Molar Absorpsiyon Katsayısı
C_M	Monomer Konsantrasyonu
X	Monomerin Molar Fraksiyonu
ϵ_M	Monomerin Molar Absorptivite Katsayısı
f_M	Monomerin Osilatör Gücü
OD	Optik yük yoğunluğu
f	Osilatör Gücü
h	Planck Sabiti
T	Sıcaklık (K)
t	Sıcaklık (° C)
ΔH°	Standart Entalpi Değişimi
ΔS°	Standart Entropi Değişimi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	H ve J agregasyon oluşumunun temsili gösterimi	1
Şekil 1.2.	H agregat ve J agregatın absorpsiyon spektrumundaki etkisinin temsili gösterimi.....	5
Şekil 1.3.	H agregatın ve J agregatın moleküler dizilişinin gösterimi	6
Şekil 1.4.	H agregat yapının kuantum mekaniksel olarak enerji dağılımının gösterimi	7
Şekil 1.5.	J agregat yapının kuantum mekaniksel olarak enerji dağılımının gösterimi..	9
Şekil 1.6.	Elektromanyetik radyasyonun dalga hareketi	11
Şekil 1.7.	Elektronik yapıların temsili gösterimi.....	12
Şekil 1.8.	Jablonski diyagramı	13
Şekil 1.9.	Polivinil Sülfat (PVS)'nin kimyasal yapısı	16
Şekil 1.10.	Pyronin B ve Pyronin Y'nin yapısı	16
Şekil 1.11.	Absorpsiyon band şiddetinin ve dalga boyu kaymalarının temsili gösterimi.....	18
Şekil 4.1.	PyB bileşiğinin saf su içerisinde farklı konsantrasyon değerleri kullanılarak alınan absorpsiyon spektrumları	33
Şekil 4.2.	PyY bileşiğinin saf su içerisinde farklı konsantrasyon değerleri kullanılarak alınan absorpsiyon spektrumları	34
Şekil 4.3.	PyB bileşiğinin $2,0 \times 10^{-7}$ M PVS ortamında farklı konsantrasyon değerleri kullanılarak alınan absorpsiyon spektrumları	35
Şekil 4.4.	PyY bileşiğinin $2,0 \times 10^{-7}$ M PVS ortamında farklı konsantrasyon değerleri kullanılarak alınan absorpsiyon spektrumları	36
Şekil 4.5.	PyB bileşiğinin monomer ve H agregat bantlarına ayrılması	39
Şekil 4.6.	PyY bileşiğinin monomer ve H agregat bantlarına ayrılması	40
Şekil 4.7.	$1,0 \times 10^{-5}$ M PyB bileşiğinin polivinil sülfatlı ortamda farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları	44
Şekil 4.8.	$1,0 \times 10^{-5}$ M PyY bileşiğinin polivinil sülfatlı ortamda farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları	45
Şekil 4.9.	$1,0 \times 10^{-5}$ M PyB bileşiğinin saf su içerisinde alınan floresans spektrumları	49
Şekil 4.10.	$1,0 \times 10^{-5}$ M PyY bileşiğinin saf su içerisinde alınan floresans spektrumları	49

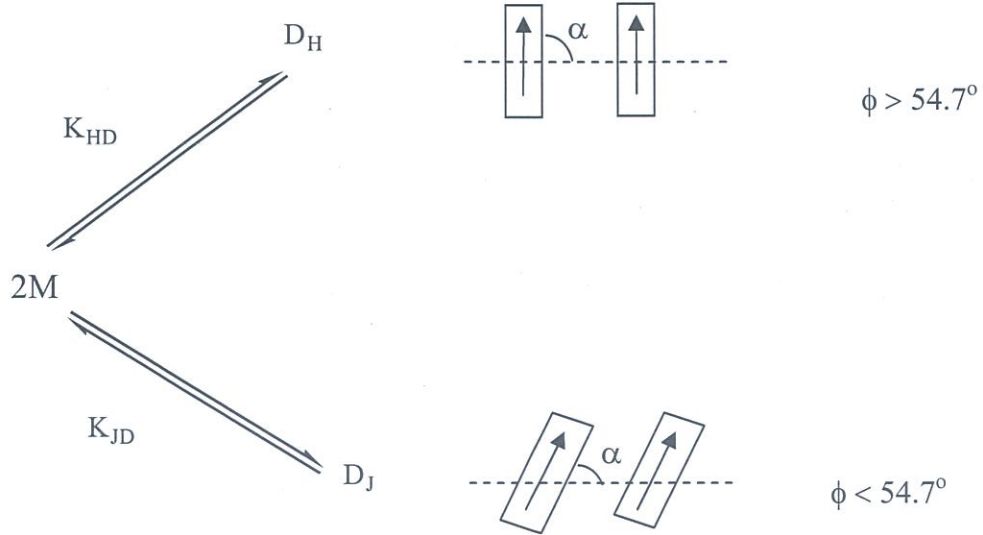
Şekil 4.11. $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ PyB bileşiğinin $2,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ PVS içerisinde alınan floresans spektrumları.....	50
Şekil 4.12. $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ PyY bileşiğinin $2,0 \times 10^{-7} \text{ M}$ PVS içerisinde alınan floresans spektrumları.....	50
Şekil 4.13. PyB bileşiğinin monomer ve H agregat formunun zamana bağlı floresans durulma spektrumları	52
Şekil 4.14. PyY bileşiğinin monomer ve H agregat formunun zamana bağlı floresans durulma spektrumları	52

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1.	PVS ortamında PyB bileşiğinin farklı konsantrasyonları için hesaplanan dimerizasyon denge sabiti değerleri	38
Çizelge 4.2.	PVS ortamında PyY bileşiğinin farklı konsantrasyonları için hesaplanan dimerizasyon denge sabiti değerleri	38
Çizelge 4.3.	PyB ve PyY bileşiklerinin H Agregasyonu için hesaplanan osilatör gücü oranları, alfa açısı, monomerler arasındaki mesafe ve geçiş dipol moment değerleri	41
Çizelge 4.4.	Polivinil sülfatlı ortamda PyB bileşiği için hesaplanan bazı termodinamik parametrelerin değerleri	45
Çizelge 4.5.	Polivinil sülfatlı ortamda PyY bileşiği için hesaplanan bazı termodinamik parametrelerin değerleri	46
Çizelge 4.6.	20°C de farklı konsantrasyonlarda PyB ve PyY bileşikleri için hesaplanan kuantum verimleri.....	51
Çizelge 4.7.	PyB ve PyY bileşiklerinin floresans ömür değerleri	53

1.GİRİŞ

Agregasyon; molekül, atom ve iyonların birbirleriyle olan bağları dikkate alınmaksızın gelişigüzel veya belirli bir sıraya göre bir araya gelmeleri şeklinde ifade edilir. Moleküler agregatlar H ve J agregatlar olmak üzere iki sınıfta incelenebilir. H agregat maviye kaymayı temsil etmekte olup ismini hypsocromic kelimesinden alırken, J agregat ise kırmızıya kaymayı temsil etmekte ve ismini bu agregat bandını ilk gözlemleyen bilim adamı olan Jelly'in adından almıştır. Bu iki agregat arasındaki en önemli farklardan birisi, J agregatın floresans özellik göstermesine karşılık H agregatın floresans özellik göstermemesidir. Moleküler agregatlarda gözlenen bu durum eksiton teorisine göre agregat geometrisinin bir fonksiyonu olduğu belirtilmiştir. H agregat yüksek enerjili olup monomere göre daha kısa dalga boylu bölgede bir absorpsiyon gösterirken, J agregat düşük enerjili olup monomere göre daha uzun dalga boylu bölgede bir absorpsiyon gösterir. Bu iki agregat arasındaki önemli farklardan biri de agregattaki bir molekülün geçiş dipol momenti ile agregatın uzun eksenine arasında yaptığı açıdır. Agregatlar için bu açının tanımı ve alacağı sınır açı değerleri Şekil 1.1'de gösterilmiştir.



Şekil 1.1. H ve J agregasyon oluşumunun temsili gösterimi (Kemnitz and Yoshihara 1991)

Bu şekilde D_H ; H agregatı, K_{HD} ; H agregat ve monomer arasındaki denge sabitini veya H agregat oluşum sabitini, D_J ; J agregatı, K_{DJ} ; J agregat ve monomer arasındaki denge sabitini veya J agregatın oluşum sabitini temsil etmektedir. Şekildeki α açısı agregattaki monomerin geçiş dipol momenti ile moleküler eksenin yaptığı açığı ifade etmektedir. Moleküler eksiton modeline göre, bu açının 54.7° 'den küçük olması J agregat, 54.7° 'den büyük olması durumunda ise H agregat yapının gerçekleştiğini göstermektedir (McRae and Kasha 1963).

Moleküler eksiton teorisinde bir molekülün elektronik uyarılması, molekülün bir orbitalinden bir elektronun daha yüksek enerjili başka bir orbitale geçmesiyle olur. Molekülün bu uyarılmış halinde, bir elektron ve bir boşluğun aynı anda oluştuğu söylenebilir. Buradaki elektron ve boşluğun bir atomik mesafede coulomb etkileşmesi sonucu birbiri etrafında yörüngesel hareket etmesi eksiton olarak isimlendirilir. Oluşan bu eksiton hali, absorpsiyon şiddetinde değişmelere, yarılmalara ve kaymalara neden olmaktadır.

Eksiton kavramı ilk defa, Frenkel (1931) tarafından, Argon kristallerde sıcaklıkla elektromanyetik radyasyonun dönüşümü ile ilgili olarak geliştirilmiştir. Daha sonra moleküler eksiton modeli düşük sıcaklıklarda oldukça keskin, çubuk kristali halinde bulunan naftalin spektrumlarının anlaşılması için 1948'de Davydov tarafından önerilmiştir. Bu gelişmeden sonra bu model ile pek çok spektral çalışmalar yapılmıştır (McRae and Kasha 1963). Eksiton modelindeki yaklaşımlar sınıflandırılabilir. Buradaki elektromanyetik radyasyon sonucu oluşan eksiton türü bizim için önemlidir.

Bir kısım yarı iletkenler, iyonlar ve kristaller için atomik eksiton tanımı daha uygundur. Atomik eksiton, valans bandın boşluğu ve iletkenlik bandının bir elektronunun coulomb etkileşimi ile olur. Bu tür eksiton fikri ilk defa Wannier tarafından önerilmiştir. Wannier tarafından önerilen bu tür eksiton Wannier eksitonu veya zayıf bağlı eksiton olarak adlandırılmaktadır. Bu tür eksitonların kristaldeki hareketleri, elektronların ve boşlukların birbirinden bağımsız olduğu şeklinde düşünülmesini sağlamıştır (Wannier

1937). Bu tür eksiton çalışmaları bazı yarı iletken sistemlerde hız kazanmıştır (Gürbulak 1997).

Moleküler eksitonlar, moleküler kristaller veya moleküllerin Van der Waalls agregatları için uygulanabilir. Bir elektronun nötral hidrojen atomundaki bir protona bağlanması gibi, bir elektron ve bir boşlukta coulomb etkileşimi ile birbirine bağlanabilir. Moleküler eksitonlar sıkı bağlı eksitonlar olarak tanımlanabilir. Bu model Davydov eksitonları (veya Frenkel eksitonları) olarak bilinir. Bu modele göre, elektron-boşluk bağı kristal boyunca hareket eder ve elektriksel olarak nötral olduğundan yük transferi gerçekleşmez (McRae and Kasha 1963).

Fizikçiler ve kimyacılar, karşılaştıkları problemler için bu modeli kullanarak çözüm üretmeye çalışmışlardır. Bu araştırmalar sadece grup teorisi ve kristallerin kuantum fiziği gibi konularda destekleyici olmuştur.

Ayrıca eksiton modeli, moleküler-elektronik problemleri ele alan moleküler orbital modeli, valans-bağ modeli ve yük-transfer metotları gibi fizikokimyasal yaklaşımlar kadar kullanışlı olmuştur. Moleküler eksiton modeliyle tartışılabilen prosesler şunlardır:

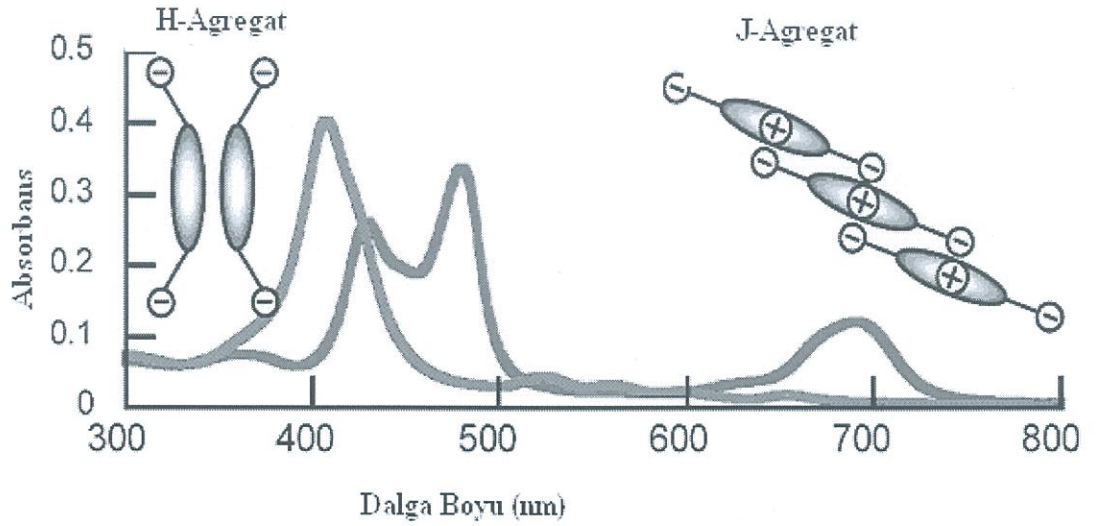
- Moleküler agregatlar
- Moleküler agregat sistemlerinin lüminesans özellikleri
- Zayıf yapıli moleküller arası geçişler ile tutulan diğeri moleküllerin içerdii dimer ve polimer spektrumları
- Karışım moleküllerinin elektronik geçişleri, uyarılmış kromofor ünitelerinin bir sonucu olarak tartışılmaları
- Bir molekülde dejenere olmayan elektronik hallerin ve titreşimlerinin bazı moleküler kristallerde yarılmaları

Moleküler eksitonlar, Davydov tarafından serbest ve lokalize olmuş eksitonlar olarak sınıflandırılmıştır. Bu teorik sınıflandırmayı, Davydov spektroskopik kriterler ile karşılaştırmak suretiyle yapmıştır.

1.1. Moleküler Agregatlar

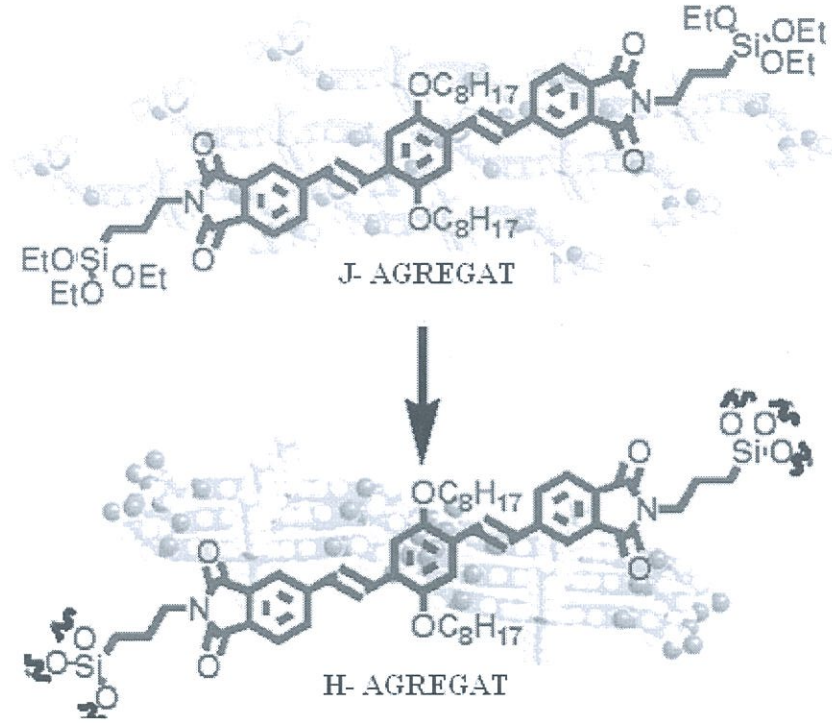
1900'lü yılların başında Scheibe ve Jelly (birbirinden bağımsız olarak) sudaki PIC dye bileşiğinin konsantrasyonunun artışıyla keskin bir absorpsiyon bandını yani seyreltik çözeltide geniş bir absorpsiyon bandının kırmızıya kaymayla ilgili olduğunu belirlediler. Bu absorpsiyon bantları genellikle J agregat ya da Scheibe agregatlar olarak isimlendirilir. J agregat üzerine yapılan spektroskopik araştırmaların çoğunda PIC dye bileşiği kullanılmıştır. Agregat moleküllerinin ışığa karşı ilgisi agregat molekülleri arasındaki güçlü elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanmaktadır. Zincir üzerindeki moleküllerin delokalize olduğu agregat yapıya elektronik olarak uyarılmış hal (excitonic state) adı verilmiştir. Elektronik olarak uyarılmış hal zincir molekülleri üzerinde bir elektron bandının uyarılmış hali olarak düşünülebilir. Bu halde moleküllerin merkezinde elektronlar sıkıca tutulur ve bu yüzden sadece enerji transfer edilir. Bunun yanı sıra uyarılmış haller içinde uyarılmış bantlar gruplanmıştır. Uyarılma enerjisi agregat yapıdaki bütün moleküller üzerindedir. Ayrıca daha yüksek uyarılmış bantlar mevcuttur. Bu çoklu uyarılmış haller lineer olmayan optiksel çalışmalarını için oldukça önemlidir. Agregat yapıdaki kafeslerin çoğunda optik uyarılmalarının delokalizasyonu sonucu, agregatı oluşturan moleküllerin her birinde farklar oluşmaktadır. Absorpsiyon ya da J bandının olağanüstü keskinliği optik cevapta birleştirici etkilerden birisidir. Bu tür sistemlerde delokalizasyon uzunluğu oldukça önemlidir. Çünkü delokalizasyon uzunluğu agregatların lineer olmayan optik özelliklerini belirleyen bir parametredir. Agregatların bu özellikleri onları ilginç yapan önemli faktörlerden biridir. Bu durum agregatların kullanıldığı bazı alanlarda söz konusudur. Oldukça büyük ve hızlı lineer olmayan optik cevaplara sahip materyaller haberleşme ve bilgi depolayan veya transfer eden optik cihaz tasarımları için gereklidir. Bu durum son yıllarda moleküler agregatlara olan ilgiyi artıran en önemli bir sebeptir. Agregat yapıların güçlü ışık absorpsiyonundan dolayı fotoğraf endüstrisinde ve gümüş halojenürlerin fotosensitizasyonunda geniş

ölçüde kullanılmaktadır. Agregat yapıların ışığa karşı monomere göre oldukça farklı olan bu davranışı yani ışığı güçlü bir şekilde absorplaması bitkilerdeki güneş ışınlarının soğurulması ve taşınması olayına benzemektedir. Bu nedenle biyolojik sistemlerde agregatlar fotosentez içeren fotobiyojik proseslerde önemli bir yere sahiptir. Ayrıca yük ya da enerji transfer prosesleri için moleküler agregatların büyük önemi vardır.



Şekil 1.2. H agregat ve J agregatın absorpsiyon spektrumundaki etkisinin temsili gösterimi (Egawa *et al.* 2007).

Genel olarak dye moleküllerinin farklı iki şekilde düzenlenmesi sonucu agregat yapılar oluşmaktadır. Moleküllerin birbirine paralel bir şekilde düzenlenmesi sonucu H agregatlar ve moleküllerin baş-kuyruk şeklinde düzenlenmesiyle J agregatlar oluşur. Bu yapılar absorpsiyon spektroskopisi ile kolaylıkla anlaşılır. Bu durum Şekil 1.2'de verilmiştir. H agregatlar monomere göre daha kısa dalga boylu bölgede gözlenirken J agregatlar daha uzun dalga boylu bölgede gözlenmektedir. Bu yapılarla ilgili moleküllerin temsili düzenlenmesi Şekil 1.3'te verilmiştir.

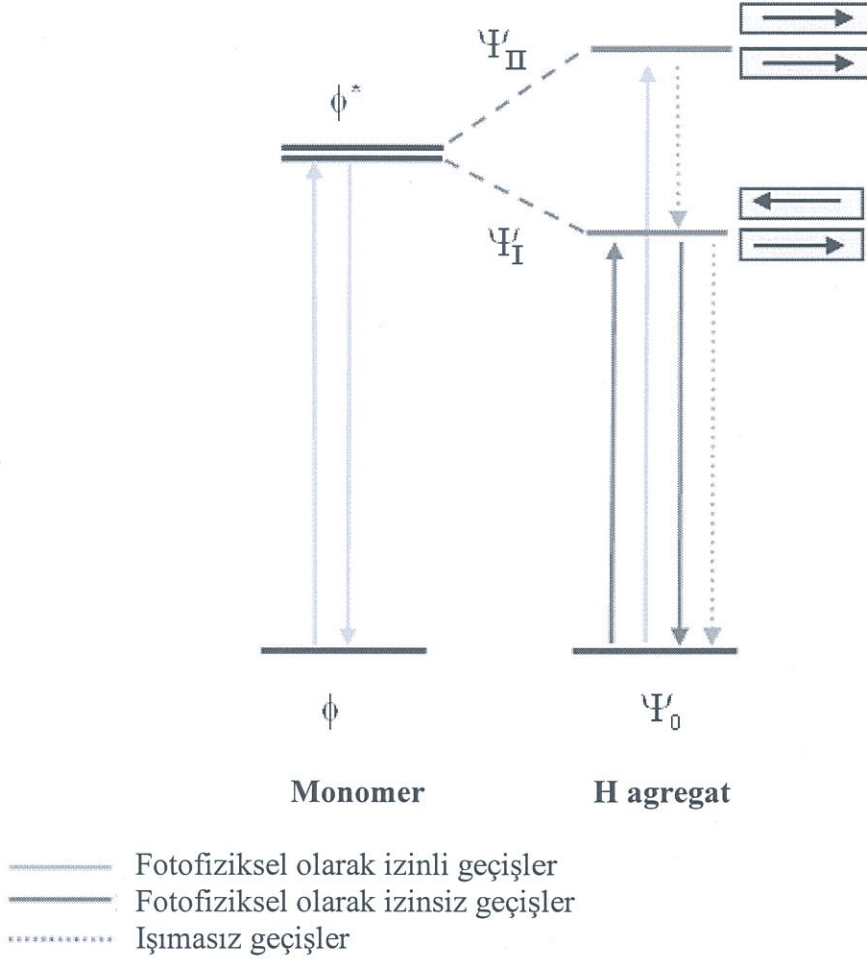


Şekil 1.3. H agregatın ve J agregatın moleküler dizilişinin gösterimi (Dautel *et al.* 2006).

1.2. Moleküler Dimerin Yapısı

Dimerdeki dye molekülleri arasındaki elektrostatik etkileşimlerden kaynaklanan elektronik etkileşimler, monomer yapının spektral özelliklerinde değişiklikler gözlenmesine neden olmaktadır (Antonov 1999). Moleküler agregatlarda uyarılmış halin farklı enerjili iki seviyeye ayrılması, agregattaki monomer molekülleri arasındaki dipol-dipol etkileşmesinin bir sonucudur. Moleküler eksiton teorisine göre, moleküllerin agregat zinciri üzerindeki yönelmelerinden kaynaklanan iki farklı yapı mevcuttur. Bunlar paralel (sandwich) yapısı ve baş-kuyruk (head to tail) yapısıdır (Kasha 1963). Şekil 1.4 ve 1.5'te izah edilen bu iki yapıda, monomerin dalga fonksiyonu (Φ) ile dimerin dalga fonksiyonu (Ψ) ile temsil edilmiştir.

1.2.1. Paralel (Sandwich) Yapı



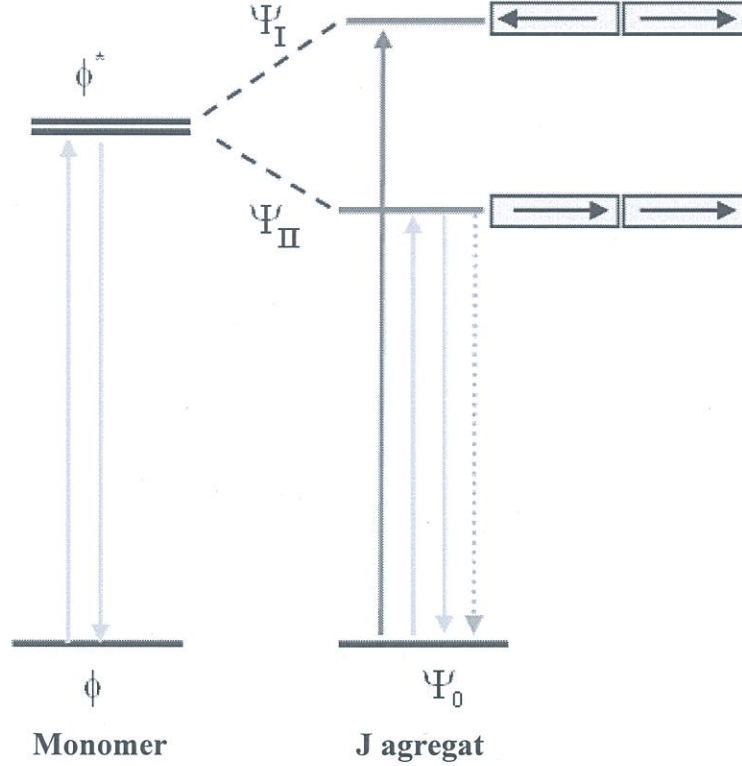
Şekil 1.4. H agregat yapının kuantum mekaniksel olarak enerji dağılımının gösterimi (Meral 2009)

Şekil 1.4'de görülen bu elektronik yapı sandviç (paralel) yapıyı yani H agregat yapıyı temsil etmektedir. Burada agregat ekseninde monomer molekülleri birbirlerine paralel olarak sıralanmaktadır. H agregatın uyarılmış enerji seviyesi kuantum mekaniksel olarak iki enerji seviyesine yarılmıştır. Bunlar Ψ_1 ve Ψ_2 enerji seviyeleridir. Ψ_2 seviyesinin enerjisi, Ψ_1 seviyesinin enerjisinden daha yüksektir. Ayrıca Ψ_2 enerji seviyesi, monomerin uyarılmış halinin enerji seviyesinden daha yüksek enerjiye sahiptir. H agregatın uyarılmış enerji seviyesindeki geçiş dipol momentlerine

baktığımızda Ψ_1 enerji seviyesindeki geçiş dipol momentleri asimetriktir. Bunun sonucu olarak geçiş dipol momentlerindeki değişim sıfırdır. Temel halden bu enerji seviyesine elektronik geçişler, dipol momentlerdeki değişimin sıfıra eşit olmasından dolayı gerçekleşmez. Bu yüzden agregatlarda $\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$ elektronik geçişleri yasaktır.

$\Psi_0 \rightarrow \Psi_2$ elektronik geçişleri $\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$ elektronik geçişlerinin aksine izinli geçişlerdir. H agregatta Ψ_2 enerji seviyesindeki geçiş dipol momentleri simetrik (Antonov 1999) olduğu için geçiş dipol momentlerindeki değişim sıfırdan farklıdır. Sonuç olarak singlet temel halden Ψ_2 enerji seviyesi arasında bir absorpsiyon gerçekleşir. Gerçekleşen H agregatın absorpsiyon spektrumu, monomerin absorpsiyon spektrumuna göre daha kısa dalgaboylu bölgede görülür (Antonov *et al.* 1999). Bu durum H agregatın elektronik geçişler için izinli olan uyarılmış halinin enerjisi monomerin uyarılmış halinin enerjisinden büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Daha sonra agregat molekülü enerjisinin bir kısmını relaksasyon prosesiyle kaybeder ve Ψ_1 enerji seviyesine gelir. Bu durumu Kasha kuralıyla açıklayabiliriz. Buna göre; uyarılmış halden temel hale elektronik geçişler uyarılmış halin en düşük enerji seviyesinden gerçekleşir. Ψ_1 enerji seviyesinden temel hale olan elektronik geçişler yasaklı olduğundan agregat molekülü ışımsız prosesle temel hale döner. Bu tür agregatlar (H agregatlar) floresans özellik göstermezler (Kasha 1963).

1.2.2. Baş- Kuyruk (Head to tail) Yapı

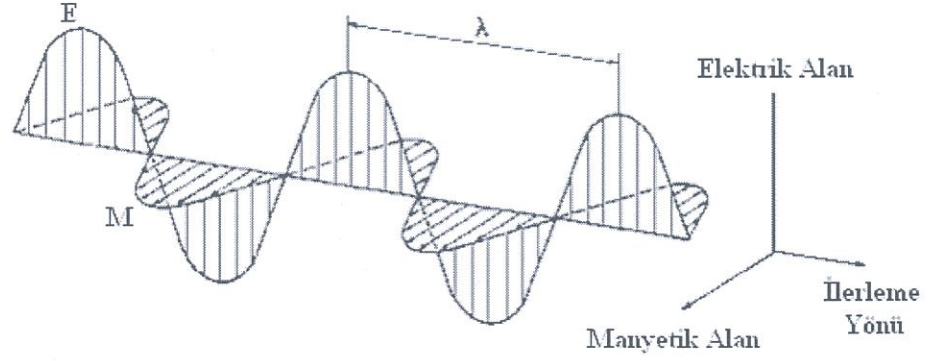


Şekil 1.5. J agregat yapının kuantum mekaniksel olarak enerji dağılımının gösterimi (Meral 2009).

Baş-kuyruk yapıya sahip dimerler, J agregat olarak isimlendirilirler (Antonov *et al.* 1999) ve bu yapıda moleküler agregat zinciri üzerinde monomer molekülleri, birinin baş kısmı diğerinin kuyruk kısmına gelecek şekilde düzenlenir. H agregatta olduğu gibi J agregatın uyarılmış enerji seviyesi de kuantum mekaniksel olarak iki enerji seviyesinden oluşmaktadır. J agregatta H agregattan farklı olarak Ψ_2 ve Ψ_1 enerji seviyelerinin konumları farklıdır. Burada Ψ_2 enerji seviyesi, Ψ_1 enerji seviyesinden daha düşük enerjilidir. Paralel yapıyı açıklarken bahsetmiş olduğumuz nedenlerden dolayı J agregatta da elektronik geçişler $\Psi_0 \rightarrow \Psi_2$ şeklinde olacaktır. J agregatlarda da

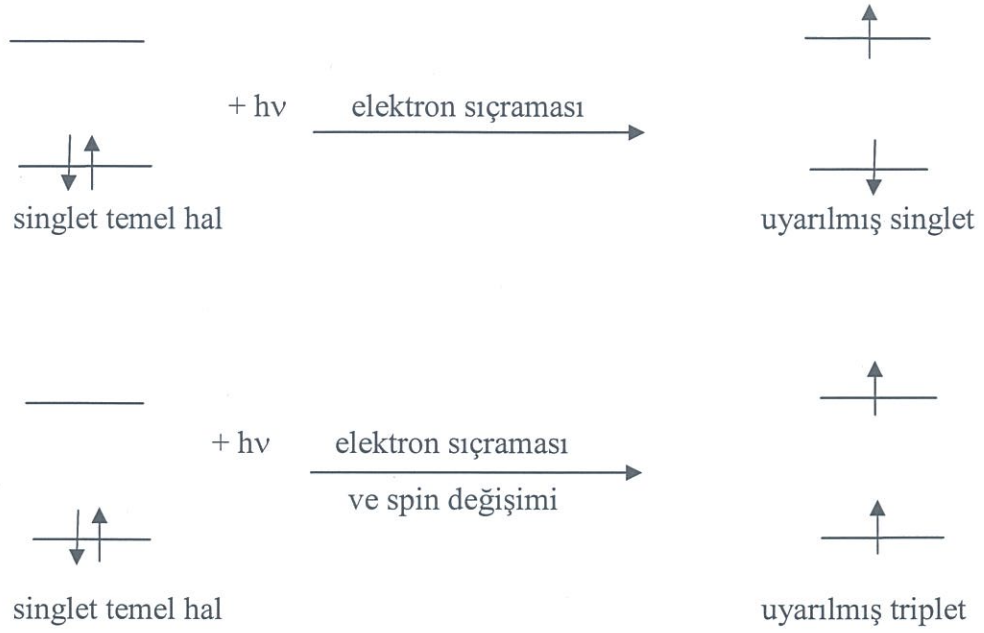
$\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$ elektronik geçişleri yasaklıdır. J agregatın Ψ_2 enerji seviyesinin enerjisi monomerin uyarılmış elektronik enerji seviyesinden daha düşük enerjilidir. Bu yüzden singlet temel halden, Ψ_2 enerji seviyesine bir absorpsiyon gerçekleşir. Bu absorpsiyonun spektrumu daha uzun dalga boylu bölgede görülür (Antonov *et al.* 1999). Agregat molekülü enerjisini ışıma yaparak veya ışımasız bir prosesle kaybederek temel hale geçer. Bu tür agregatlar genellikle ışıma yaparak temel hale döner. Bu durum J agregatın floresans özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Agregat yapılar sahip olduğu bu özelliklerinden dolayı absorpsiyon ve floresans spektroskopisi teknikleriyle kolaylıkla belirlenebilir. Bu nedenle elektromanyetik radyasyonun özelliklerinden ve bir molekülün elektromanyetik radyasyonla etkileşmesi neticesinde olabilecek olaylardan kısaca bahsetmek faydalı olacaktır.

Spektroskopisi, elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşmesi sonucunda gerçekleşecek olayları inceler. Bu nedenle, ışık ve ışığın özelliklerinin iyi bilinmesi gereklidir. Işık, sinüsoidal dalgalar halinde hareket eden, belli bir enerjiye sahip bir radyasyon şeklidir (Skoog *et al.* 1998). Işığın dalga hareketinin yanı sıra, tanecik özelliğine sahip olduğu Planck'ın siyah cisim ışıması kanunundan sonra Einstein'in fotoelektrik deneyi ile desteklenmiş ve ışığın çifte tabiatlı olduğu 1930'lu yıllarda kabul edilmiştir (McQuarrie ve Donald 1983). Elektromanyetik radyasyon, birbirlerine dik olmak üzere elektrik alan vektörü ile manyetik alan vektöründen ibarettir. Elektromanyetik radyasyonun bileşenleri temsili olarak Şekil 1.6'da gösterilmektedir.



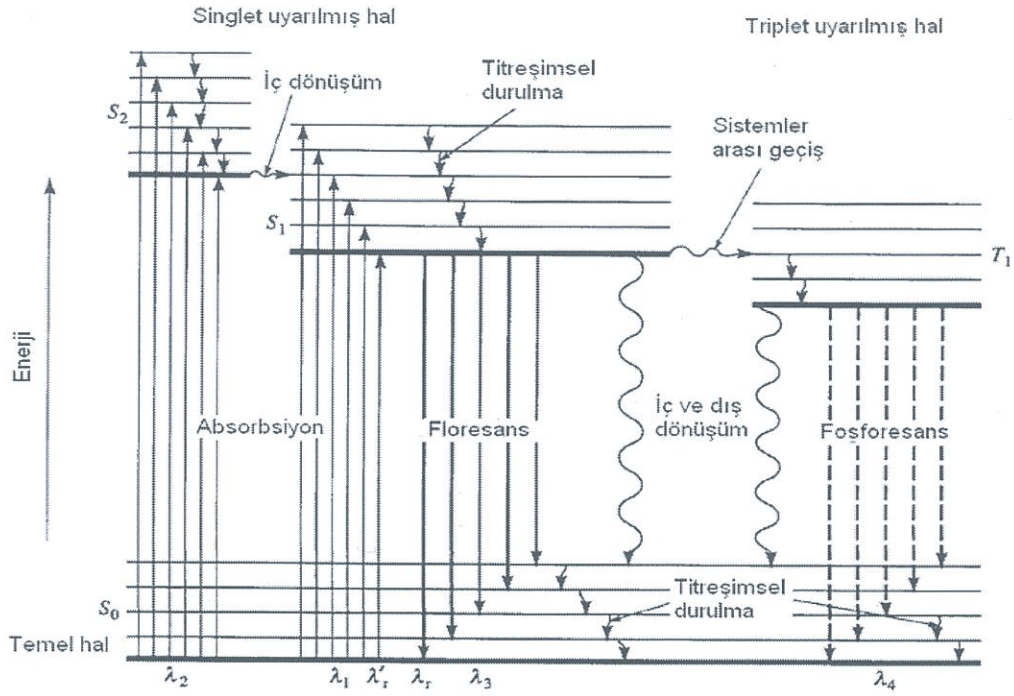
Şekil 1.6. Elektromanyetik radyasyonun dalga hareketi (Meral 2004)

Moleküllerdeki fotofiziksel ve fotokimyasal prosesler, genellikle elektronik uyarılmış haller üzerinden meydana gelmektedir. Molekülün dipol momentini ile elektromanyetik radyasyonun elektrik alan vektörünün etkileşmesi sonucu molekülün uyarılmasına karşılık gelecek enerjinin sağlanması neticesinde bir absorpsiyon olayı gerçekleşir. Bu olayda temel elektronik enerji seviyesinde bulunan valans elektronu uyarılmış elektronik enerji seviyesine geçer. Ayrıca bu enerji seviyeleri titreşimsel enerji seviyelerinden oluştuğundan dolayı absorplanan enerjiye bağlı olarak valans elektronu bu titreşim enerji seviyelerinden herhangi birinde bulunabilir. Absorpsiyon sonucunda bir üst elektronik enerji seviyesinde bulunan molekülün kararlı hali olan temel hale geçmesi için mümkün olan iki yol vardır. Bunlardan biri ışısız geçiş olup sistem aldığı enerjiyi çevresine ısı olarak verir, diğeri ise floresans ve fosforesans olarak bilinen ışıklı geçişlerdir. Floresans singlet uyarılmış halden fosforesans ise triplet uyarılmış halden singlet temel hale olan elektronik geçişleri temsil eder. Singlet ve triplet uyarılmış haller elektron spini bakımından farklıdır. Bu durum Şekil 1.7’de gösterilmiştir. Singlet uyarılmış halde bulunan elektronun spini singlet temel hale göre aynı yönlüdür. Triplet uyarılmış haldeki elektronun spini ise singlet temel haldeki ile ters yönlüdür.



Şekil 1.7. Elektronik yapıların temsili gösterimi (Meral 2004)

Ayrıca triplet uyarılmış hal ile singlet uyarılmış halin enerjileri de farklıdır. Hund kuralına göre aynı konfigürasyonlar için singlet uyarılmış halin enerjisi triplet uyarılmış halin enerjisine kıyasla daha yüksektir (Valeur 2001). Bir molekülde elektromanyetik radyasyonun absorpsiyonunun gerçekleşmesi ve bunun sonucunda gözlenebilecek olaylar Şekil 1.8'de Jablonski diyagramında gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Jablonski diyagramı (Skoog *et al.* 1992)

Bu diyagramı kısaca açıklayacak olursak;

Absorpsiyon: Singlet temel halden singlet uyarılmış hale olan bir geçiştir. Bu geçiş spektroskopik olarak müsaade edilen bir geçiştir. Yani hiç bir fotofiziksel ve fotokimyasal prensibin ihlal edildiği bir durum söz konusu değildir. Bu basamağın denklemi $S_0 + h\nu \rightarrow S_1$ şeklinde yazılabilir. Deneysel olarak $\epsilon_0(S_0 \rightarrow S_1)$ şeklinde karakterize edilir. Bu denklemde ϵ ; molar absorpsiyon katsayısı olup, elektronik geçişin şiddeti hakkında bilgi verir. Zaman bakımından singlet-singlet absorpsiyonu yaklaşık 10^{-15} saniyede gerçekleşir.

Floresans: Sistem singlet uyarılmış halden singlet temel hale geçerken enerjisini ışımalı şekilde çevresine yayar. Bu olay floresans olarak bilinmektedir. Işımalı bir geçiş basamağı olup denklemle $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$ şeklinde gösterilir. Floresans olayı 10^{-10} - 10^{-7} saniyelik bir zaman aralığında gerçekleşir. Bu basamağın hız sabiti k_F ile gösterilir.

Fosforesans: Sistem triplet uyarılmış halden singlet temel hale geçmektedir. Bu esnada elektronun spininde değişiklik olmaktadır. Bu olay yasaklı bir geçiş olarak bilinmektedir. Bu ışımali geçiş fosforesans olarak adlandırılmaktadır. Fosforesans olayı denklemle $T_1 \rightarrow S_0 + hv'$ şeklinde gösterilir. Zaman bakımından 10^{-6} -1 saniye aralığında gerçekleşmektedir. Bu ışımali prosesin hız sabiti k_p ile gösterilmektedir.

İç dönüşüm olayı (ışımalsız geçiş): Çoğunlukla uyarılmış elektronik enerji seviyeleri ile ($S_2 \rightarrow S_1$) titreşim enerji seviyeleri arasında gerçekleşir. Bazen de şekilde gösterildiği gibi sistem S_1 enerji seviyesinden temel hale (S_0) ışımalsız geçebilir. Bu durum denklemle $S_1 \rightarrow S_0 + ısı$ şeklinde ifade edilebilir. Sistem temel hale geçerken sahip olduğu enerjiyi moleküler çarpışmalarla ısı olarak vermektedir. Fakat bu ısı enerjisi sistemde büyük oranda ısı artışına neden olmaz sadece moleküllerin kinetik enerjilerinde bir artışa neden olur. İç dönüşüm olayı zaman bakımından genelde 10^{-11} - 10^{-9} saniyelik bir zaman aralığında gerçekleşir. Bu radyasyonsuz geçiş olayının hız sabiti k_{IC} ile gösterilir.

Sistemler arası geçiş basamağı: Bu proses ışımalsız olarak gerçekleşir ve gerçekte yasaklanmış bir geçiş şeklidir. Çünkü sistem singlet uyarılmış halden (S_1) triplet uyarılmış hale (T_1) geçerken elektronun spini değişmektedir. Bu prosesin gerçekleşmesinde moleküler yapının etkisinin önemi büyüktür. Bununla birlikte ortamda bulunan ağır metallerde triplet hale geçişi kolaylaştırmaktadır. Özellikle inorganik bileşikler yapılarında ağır metalleri ligant halinde bulundurlar. Bu proses denklemle $S_1 \rightarrow T_1 + ısı$ şeklinde gösterilir. Böyle bir olayın hız sabiti k_{ST} veya k_{ISC} şeklinde gösterilir. Bir diğer sistemler arası geçiş olayı ise triplet uyarılmış halden (T_1) singlet temel hale (S_0) olan geçişle gerçekleşebilir. Bazı kaynaklarda dış dönüşüm olarakta isimlendirilen bu olayın denklemi $T_1 \rightarrow S_0 + ısı$ şeklindedir. Bu prosesin hız sabit ise k_{TS} veya k_{ISC} şeklindedir. Zaman bakımından sistemler arası geçiş 10^{-10} - 10^{-8} saniye arasında gerçekleşir. Bu basamağın gerçekleşme ihtimaliyeti diğer $S_1 \rightarrow T_1$ geçiş basamağına kıyasla çok daha düşüktür. Bu basamakta sistemler çoğunlukla ışımali geçişle temel hale dönerler. Yani, bu durumda fosforesans gerçekleşir.

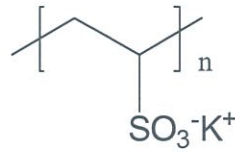
Uyarılmış singlet (S_1) halden singlet temel (S_0) hale geçişte bir iç dönüşüm olayı gözlenebilir. Bu proses eğer temel halin titreşim enerji seviyeleri ile uyarılmış halin elektronik enerji seviyesi bir birine çok yakınsa veya çakışıyorsa bu olay gözlenebilir. Bu prosesin denklemi $S_1 \rightarrow S_0 + \text{ısı}$ şeklindedir. Fakat ilgilenilen sistem singlet uyarılmış halde (S_1) kimyasal bir reaksiyona maruz kalıyor ve sonuçta başka bir kimyasal yapıda temel hale geçiyorsa bu prosesin hız sabiti k_{SR} şeklinde gösterilmektedir.

Bu tez çalışmamızda moleküler absorpsiyon ve floresans spektroskopisi teknikleri kullanılarak uzun polielektrolit zincire sahip Polivinil sülfat ile Pyronin B ve Pyronin Y bileşiklerinin etkileşimi incelenmiştir. Bu yüzden, moleküler absorpsiyon ve ardından gerçekleşebilecek prosesleri açıkladıktan sonra deneysel çalışmada kullanılan materyallerin özelliklerinden bahsetmek gerekmektedir.

Polielektrolit zincirlerinin etrafındaki elektrostatik alan, organik ve inorganik moleküllerin çoğunun bu elektrostatik alanla etkileşimine neden olmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı polielektrolitler mineral flotasyonu, kağıt üretimi ve atık su arıtım işlemleri gibi değişik teknik uygulama alanlarında yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Polielektrolitler karşıt yüklü yüzeylere adsorbe edilebilirler. Bu yöntemle özel amaçlara uygun ince tabakalar hazırlanabilir (Peyratout *et al.* 2001).

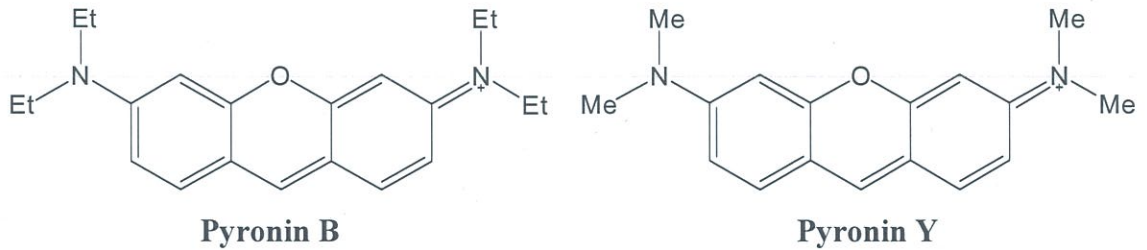
Yüzeylerde polianyon ve polikasyonların ard arda biriktiği belirlendiğinden, bu şekilde düzenlenmiş polielektrolit kompleksleri üzerinde araştırma çalışmaları hızla artmıştır (Peyratout *et al.* 2001). Çözülebilir küresel kalıpların kullanımı, oyuk şeklindeki polielektrolitlerin yeni bir türünün hazırlanmasına imkan sağlamıştır. Bu tür kapsüller ilaç sanayisinde, kristal çekirdek büyümesinin kontrolünde ve ayrı bölmeli sistemlerin büyütülmesinde kullanılır. Polielektrolitler ile dye bileşiklerinin etkileşmesi, absorpsiyon ve floresans spektroskopisi tekniği ile incelenebilir. Polielektrolit-dye

etkileşiminde stokiyometri ve bağlanma, hem dye bileşiğinin hem de polielektrolitin yapısına bağlı olup genelleştirilemez (Peyratout *et al.* 2001). Çalışmada kullanılan, amaca uygun, negatif yüklü ve sentetik polielektrolitlerden Polivinil sülfatın kimyasal yapısı Şekil 1.9’da gösterilmektedir.



Şekil 1.9. Polivinil sülfat (PVS) bileşiğinin kimyasal yapısı

Pyronin B (PyB) ve Pyronin Y (PyY) ksanten türevi bileşikler olup, laser teknolojisi kullanılarak araştırma yapılan laboratuvarlarda, Dye Lazer’lerde elektromanyetik ışımının dalga boyunu ayarlama için kullanılan floresans özelliğe sahip bileşiklerdir. Bu tür bileşikler tekstil, kağıt vb. sanayi alanlarında boyar madde olarak kullanılmaktadır. Bu bileşikler genellikle kojuge çift bağ içeren organik maddelerdir (Daintith 2000). PyB ve PyY bileşikleri heterosiklik olup rijit bir yapıya sahiptir (Şekil 1.10) ve temel halde π orbitalleriyle planar bir yapıdadır (Rohatgi 1978).



Şekil 1.10. Pyronin B ve Pyronin Y’nin yapısı.

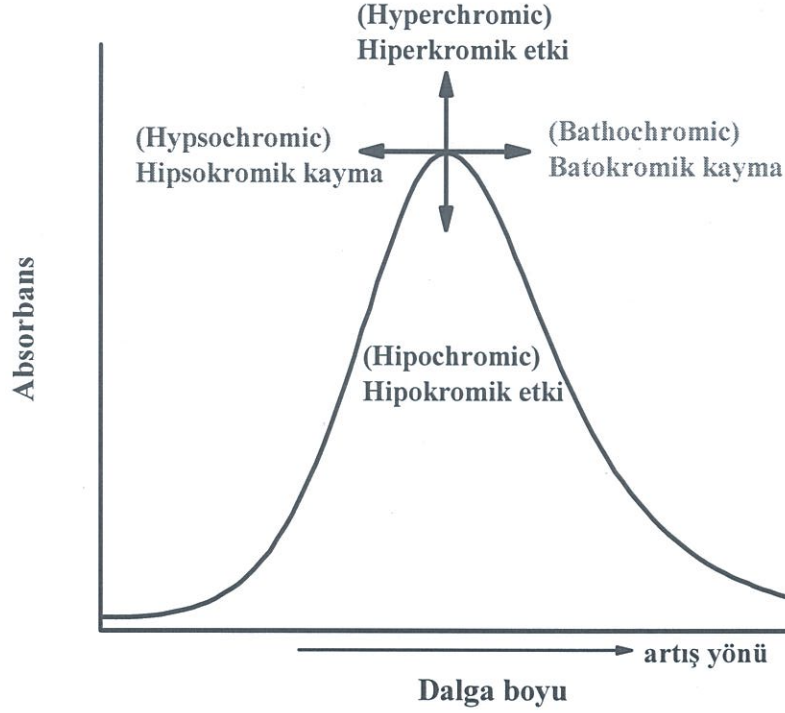
Lazerlerin farklı türleri ve kullanım alanları vardır. Bunlardan biri de kimyasal lazerler olup ekzimer lazerler ve dye lazerler bu grupta incelenmektedir. Dye lazerler, uygun bir çözücü içerisinde çözünen bir dye bileşiğinin aktif materyal olarak kullanıldığı bir laser çeşididir. Günümüzde oldukça geniş dalga boyuna yayılmış dye bileşikleri

bulunmaktadır. Bu durum, uyarıcı laser ışının dalga boyunu değiştirmeye ve spesifik bir dalga boyu seçmeye olanak sağlar. Bu tür laserler tıp alanında özellikle fotodinamik terapi yoluyla bazı kanser tedavilerinde kullanılmaktadır. Bu nedenle ekzimer laserlerin ekonomik olanlarının geliştirilmesi ve dye laserlerde kullanılan floresans maddelerin değişik ortamlardaki davranışlarının incelenmesi ve etkin sistemlerin geliştirilmesi önem kazanmıştır.

Bu amaçla, PyB bileşiğinin çözücü-çözünen etkileşimlerine bağlı olarak bazı fotofiziksel özellikleri (Acemioğlu vd 2000), PyB ve PyY bileşiklerinin moleküler oksijen ortamındaki davranışları incelenmiştir (Çelebi 1998). Moleküler oksijen ortamında bu iki bileşiğin de kuençleştiği ve bu nedenle floresans kuantum verimlerinde önemli azalmaların olduğu belirlenmiştir. Ayrıca PyB ve PyY bileşiklerinin kolloidal sistemlerde fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. Bu bileşiklerin pozitif yüklü kolloidal SiO₂ ortamında (Arık ve Onganer 2003) ve misellerle yapılan incelemede negatif yüklü SDS (Sodyum dodesil sülfat) surfaktantı ile H agregat oluşturduğu belirlenmiştir. Asidik ortamda pozitif yüklü olması nedeniyle kolloidal TiO₂, pozitif yüklü surfaktant CTAB (Hekzadesiltrimetilamonyum bromür) ve nötral olan TX-100 (Triton X-100) ortamlarında herhangi bir etkileşimin olmadığı belirlenmiştir (Arık 2002). Bir başka çalışmada PyB ve PyY bileşiklerinin negatif yüklü kolloidal silika ile olan elektrostatik ilişkileri moleküler absorpsiyon ve floresans spektroskopisi teknikleriyle incelenmiştir. Her iki dye bileşiğinin kolloidal silika ile olan etkileşimi sonucu absorpsiyon ve floresans spektrumlarında değişimler gözlenmiştir (Arık *et al.* 2009).

Dye bileşiklerinin absorpsiyon spektrumlarında, bulunduğu çevrenin etkisiyle değişiklikler gözlenmektedir. Bu değişiklikler; çözücü veya süstitüye grup etkisiyle absorpsiyon bant maksimumunun daha uzun dalgaboylu bölgeye kayması, kırmızıya kayma batokromik (bathochromic) veya daha kısa dalgaboylu bölgeye kayması, maviye kayma hipsokromik (hypsochromic) olarak bilinmektedir. Bunların yanı sıra molekülün bulunduğu çevrenin etkisiyle molar absorpsiyon katsayısının şiddetinde yani absorpsiyon bant şiddetinde bir azalma hipokromik (hypochromic) veya artma

hiperkromik (hyperchromic) gözlenebilir (Horng 1992). Dye bileşiklerinin absorpsiyon spektrumlarında gözlenen bu değişiklikler Şekil 1.11’de gösterilmektedir.



Şekil 1.11. Absorpsiyon band şiddetinin ve dalgaboyu kaymalarının temsili gösterimi (Zollinger 1987).

Dye molekülleri arasındaki etkileşmeler absorpsiyon spektrumlarında spektral kaymalara ve belirgin değişikliklere neden olur. Genellikle dye bileşiklerinin sulu çözeltilerinin absorpsiyon spektrumları görünür bölgededir ve konsantrasyona oldukça duyarlıdır. Dye konsantrasyonunun artırılmasıyla monomer bandına kıyasla daha uzun dalgaboylu bölgede veya daha kısa dalgaboylu bölgede yeni absorpsiyon bantları oluşabilir.

Bu durumu açıklayıcı bir örnek olarak 1,1-dietil-2,2-siyan klorür (PIC-Cl) ile yapılan çalışma verilebilir. PIC bileşiğinin seyreltik (50 mikromolar) şartlarda saf su içerisinde alınan absorpsiyon spektrumunda, absorpsiyon bant maksimumu 523 nm’de tek monomer bandı mevcut iken, konsantrasyon iki katına çıkarıldığında, monomer bandına

göre daha kısa dalgaboylu bölgede yeni bir bandın oluştuğu gözlenmiştir. Bu bandın absorpsiyon maksimumu 485 nm'de olup bu yeni absorpsiyon bandı H agregat olarak isimlendirilmektedir. Konsantrasyon 0,01 M'a kadar arttırıldığında absorpsiyon maksimumu 572 nm'de olan yeni bir bandın daha oluştuğu görülmüştür. Monomere göre daha uzun dalgaboylu bölgedeki oldukça keskin ve dar olan bu bant, J agregat olarak isimlendirilmektedir (Horng 1992). Konsantrasyona bağlı olarak gözlenen bu tür değişimler, örneğin NaCl, koloidal silika, polivinilsülfonik asit sodyum tuzu, değişik misel sistemlerinde hazırlanmış seyreltik dye konsantrasyonunda da gözlenebilir (Chen *et al.* 1989).

Bu tez çalışmasında amacımız Pyronin B ve Pyronin Y bileşiklerinin Polivinil sülfatlı ortamda moleküler agregasyonunun incelenmesidir. Moleküler agregasyon, konsantrasyona bağlı olarak dye bileşiklerin bulunduğu ortamda sergilediği bir fiziksel davranıştır. Agregat oluşturan dye bileşikleri planar bir yapıya sahip oldukları için bu özelliğe sahip olan PyB ve PyY bileşiklerinin agregat oluşturma ihtimali oldukça yüksektir.

2.KAYNAK ÖZETLERİ

PyB ve PyY bileşiklerinin farklı surfaktantları içeren ortamlarda absorpsiyon ve floresans spektroskopik teknikleriyle incelenmiştir. İlk olarak PyB ve PyY nin negatif yüklü surfaktant olan sodyum dodesil sülfat (SDS) ile olan etkileşimi kritik misel konsantrasyonunun alt ve üstünde incelenmiştir. Dye bileşiklerinin H agregat formu SDS'nin kritik misel konsantrasyonunun altında gözlenmemiştir. PyB ve PyY bileşiklerinin H agregat bandı kritik misel konsantrasyonuna doğru artan SDS surfaktantında azalmıştır. Bu yüzden dye bileşiklerinin agregat ve monomerlerinin osilatör güçleri, agregat formunun denge sabitleri yapılan spektral çalışmalarla hesaplanmıştır. Agregat formunun özellikleri yapılan sıcaklık çalışmasıyla termodinamik fonksiyonlarla tartışılmıştır. Ayrıca PyB ve PyY bileşiklerinin pozitif yüklü CTAB ve nötral Triton X-100 ile olan etkileşimi incelenmiştir. Kritik misel konsantrasyonunda, bu konsantrasyonunun altındaki ve üstündeki konsantrasyonlarda absorpsiyon ve floresans spektrumlarında agregat formunun oluşmadığı belirlenmiştir. Bu çalışmada, kritik misel konsantrasyonunun altındaki konsantrasyonlarda PyY ve PyB bileşikleri ile surfaktantlar arasındaki tam misel olmayan (premicell) formu incelenmiştir (Arık *et al.* 2002).

Karbosiyanin ve üç türevinin monomer ve dimerinin (metil ve etil meso substituentlerinin) özellikleri, spektroskopik metotlarla heterojen ortamlar incelenmiştir. Sodyum dodesil sülfat (SDS), setiltrimetilamonyum bromür (CTAB) ve Triton X-100 gibi anyonik, katyonik ve iyonik olmayan miseller kullanılmıştır. Kritik misel konsantrasyonundan daha yüksek konsantrasyonlardaki surfaktantta çözünebilen dye miktarının artırılması genellikle dimerleşmenin azalmasına neden olmuştur. Bu durumlarda yani kritik misel konsantrasyonunun altındaki konsantrasyonlarda H ve J agregatın oluştuğu belirlenmiştir. Agregat molekülü fotoprosesleri; fotosentez, yeşil bitkiler ve fotosentetik bakterilerde önemli rol oynamaktadır. Bu çalışmada karbosiyanin dye bileşiklerinin sulu çözeltilerindeki agregasyon-deagregasyon proseslerinde surfaktantların etkileri açıklanmaya çalışılmıştır (Görner *et al.* 1999).

1-1dietil 2-2 siyanin iyodür (PIC) J-agregatların dinamik formasyonunun sulu çözeltisi UV spektroskopisi tekniğiyle çalışılmıştır. 573 nm'deki J-agregat bandının 525 ve 485 nm'de absorpsiyon bant şiddeti azalmıştır. 573 nm'deki absorpsiyon bant şiddeti eksponansiyel olarak değişmiştir. Bu çalışmada J agregatların basit zincirli moleküller olduğu ve 3 PIC molekülü çözeltideki absorpsiyon spektrumunda J bandını üretmek için yeterli olduğu, gözlenmiştir. Yüksek konsantrasyondaki PIC bileşiği için J bandının maksimum genişliği artmış, fakat bandın maximumu değişmemiştir. J agregat monomerin absorpsiyon spektrumuna göre kırmızıya kaymış, keskin ve dar bir bant olarak gözlenmiştir. Bu bant dye molekülündeki sıkıca paketlenmiş elektron çiftleri vasıtasıyla bir eksitonik durum formasyonu ile açıklanmıştır. J agregat formasyonunun çözeltide çok hassas bir konsantrasyona sahip olduğu gözlenmiştir. 3.0×10^{-4} mol/L konsantrasyonda J bant gözlenirken 2.0×10^{-4} mol/L konsantrasyonda J bant gözlenmemiştir. Bir J bandını üretmek için 3 PIC molekülünden daha fazlası mümkün olduğu gözlenmiştir (Struganova *et al.* 2000).

Bu çalışma Pseudosiyanin clorür ve polivinil sülfonik asit sodyum karışımının sulu çözeltisinde J agregat polimer bandı olduğunu görmek amacıyla yapılmıştır. 40 mikrom PIC ve 5.0×10^{-4} g/dl PVS konsantrasyonlarda çalışılmıştır. J agregatın absorpsiyon spektrumu 565 nm'de J bandıyla karakterize edilmiştir. Dye molekülleri polimer zinciri üzerindeki SO_3 gruplarına bağlanırlar. Agregatların fiziksel boyutları zincir üzerindeki polimerlerle belirlenmiştir. Bu J agregatların floresans ömür değerleri ve kuantum verimleri ile hesaplanmıştır. Bu değerler sırasıyla 17 ± 3 ns ve 0.022 ± 0.001 ns dir. Floresans ömür değerlerinin uyarılma yoğunluğundan bağımsız olduğu gözlenmiştir. Moleküler dye agregatlar teknolojik uygulamalar için oldukça önemlidir. Fotoğraf proseslerinde dye agregatların gümüş halojenür materyallere oldukça duyarlı olduğu gözlenmiştir. Dye agregatlar organik fotoiletken olarak kullanılmaktadır. Çünkü uyarılmaya karşı dayanıklıdırlar. Dye agregat bileşikleri optiksel materyaller için lineer olmayan potansiyel oluşturmaktadır. Bu tür uygulamalarda moleküler dye agregat bileşikleri optimizasyon için kullanılmaktadır (Miin-Liang *et al.* 1993).

Septonex, TX-100 ve SDS yüzeylerindeki agregasyonu, 2-hidroxy-5-nitrophenylazo-4(3-methyl-1-(4'-sülfophenyl)-5pyrazolone bileşiğinin asit-baz ve optik özelliklerini incelemek amacıyla çalışılmıştır. Çalışma tampon sistemlerde farklı dye konsantrasyonlarında kritik misel konsantrasyonunun altında ve kritik misel konsantrasyonunda gerçekleştirilmiştir. Her iki çözelti için misel ayrışma sabitleri 22°C de yapılmıştır. Dye bileşiklerinin farklı türleri ve bu türlerin surfaktantlar ile olan ilişkisini anlamak için bir model önerilmiştir. Bu model çözeltideki spektral değişimleri ve elde edilen misel ayrışma sabitlerini açıklamaktadır. Dye bileşiği ve surfaktant arasındaki ilişkiyi anlamak için renklere duyarlı surfaktant reaksiyonlarının kinetiğini, mekanizmasını ve kimyasal dengeyi iyi bilmek gerekmektedir. Katyonik olarak Septonex, iyonik olmayan Triton X-100 ve anyonik olarak SDS surfaktantların elektronik absorpsiyon spektrumlarını gözlemlemek için 2-H-hidroxy-5-nitrophenylazo-4(3-methyl-1-(4'-sülfophenyl)-5pyrazolone bileşiğinin sulu çözeltisinde çalışılmıştır. Spektral değişimlerle misel fazındaki konsantrasyon etkisini, hidrofobik ilişkileri ve seçici çözünürlüğün temeli anlaşılmıştır. Birkaç mekanizma surfaktantlardaki organik bileşiklerin (özellikle azot bileşiklerinin) çözünürlüğü artırdığını açıklamıştır. Bu mekanizmaların mukayesesi farklı surfaktant ve dye bileşikleri arasındaki ilişkiyi açıklayan bir modeldir. Bu model misel içindeki dye moleküllerinin işbirliğinden kaynaklanan değişimi açıklamıştır. Sonuç olarak çözeltideki dihidroksi azot bileşiklerinin agregasyon ölçümlerinin gerçekleştirildiği sıcaklıktan çok fazla etkilendiği gözlenmiştir (Dakiky *et al.* 1999).

Uzun alkil zinciri olmaksızın siyan bileşikleri olan Dye I (1-1'- dietil-2,2'-siyan klorit) ve Dye II (5-5'-diklor-3-3'dietil-9-fenil tiyakarbosiyanın klorit) J agregat formları DMPC (L- α dimyristoylphosphatidylcholine) ve DCP (dicetyl phosphate)'den oluşmuş fosfolipit kürecikleri (vesicle) yüzeyine adsorbe edilerek hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanan Dye I ve Dye II bileşiklerinin absorpsiyon ve floresans spektrumları alınmıştır. Her iki bileşiğin belirli konsantrasyon aralığında J agregat oluşturduğu belirlenmiştir. Daha sonra her iki bileşiğin fosfolipid yüzeyinde aynı anda J agregat oluşturduğu absorpsiyon spektrumlarında farklı bölgelerde iki J bandının varlığından

belirlenmiştir. Ayrıca oluşan J agregatların rezonans floresans özelliğe sahip olduğu belirtilmiştir (Sato *et al.* 1988).

Rose Bengal (RB) ve PDDA bileşiklerinin ince filmler içeren çözeltileriyle çalışılmıştır. Yapılan spektroskopik ve teorik analizde düşük (P/D) oranına sahip çözeltideki polielektrolit kıvrımlarında dye bileşiklerinin molekülleri arasında hidrofobik etkileşmelerin ve agregasyonun olduğu, polielektrolitlerin baskın olduğu ince filmlerde ise hidrofobik etkileşmelerin ve agregasyonun azaldığı görülmüştür. Rose Bengal bileşiği yüksek singlet moleküler oksijen kuantum verimiyle bir ksanten dye bileşiği olması sayesinde geçmişte heterojen araştırmalarda farklı polimerlerde kullanılmıştır. Agregatlarda konsantrasyon arttıkça ışın yayma özelliği azalmaktadır. Bu yüzden singlet moleküler oksijenin tesiriyle RB moleküllerinde polimer zinciri üzerinde ortalama moleküler arası uzaklık 200 \AA 'nın altına düşmektedir. Singlet moleküler oksijenin kısa ömrü polimer materyalinde bulk difüzyonunu sınırlar. Farklı miktarlarda RB ve PDDA bileşiklerini içeren çözelti absorpsiyon ve floresans spektroskopisi teknikleriyle karakterize edilmiştir. Tipik koşullarda sudaki PDDA çözeltisine sulu RB çözeltisi eklenmiş ve P/D oranı artırılmıştır. Bu oran artırılır artırılmaz absorpsiyon spektrumu gözlenmiştir. RB ve PDDA bileşiklerinin farklı konsantrasyonları için deneyler tekrar edilmiştir. Aynı miktardaki PDDA bileşiği için aynı sonuçlar elde edilmiştir. P/D=2 oranının en uygun oran olduğu tahmin edilmiştir. Açık bir isobestik nokta gözlemlenmiştir. Absorpsiyon spektrumu 2'ye ayrılmıştır. Birincisi P/D değerinin 2'den küçük olduğu absorpsiyon spektrumu, ikincisi ise P/D değerinin 2'den büyük olduğu absorpsiyon spektrumu. Birincisi dimerik RB spektrumu (maviye yakın), diğeri ise monomerik RB spektrumu (kırmızıya yakın). Daha sonra floresans spektrumları alınmıştır. Floresans spektrumunun P/D oranından bağımsız olduğu görülmüştür. Kuantum verimleri hesaplanmıştır. Dimer/monomer kuantum verim oranı 0.6 olarak bulunmuştur (Miranda *et al.* 2001).

Katyonik PyB ve PyY dye bileşiklerinin negatif yüklü kolloidal silika ile olan elektrostatik ilişkileri moleküler absorpsiyon ve floresans spektroskopisi teknikleriyle incelenmiştir. Her iki dye bileşiğinin kolloidal silika ile olan etkileşimi sonucu

absorpsiyon ve floresans spektrumlarında değişimler gözlenmiştir. Kolloidal silika konsantrasyonu sabit tutulup her iki dye bileşiminin konsantrasyonu artırıldığında mavi bir bant gözlenmiştir. Monomer bandından daha yüksek enerjili olan bu yeni bantların H agregat bandı olduğu anlaşılmıştır. Buradaki H agregat bandı eksiton teorisi ve monomer-dimer dengesiyle analiz edilmiştir. Dye bileşiklerinin çözeltilerinde yada heterojen ortamlarda yaygın olarak gözlenen dye agregasyonu (örnek olarak miseller, vesicles, lipidler, polimerler ve koloidal süspansiyonlar) fotoğraf, fotosentizasyon, moleküler optoelektronik gibi uygulamalarda önemli rol oynar. Çoğu dye bileşikleri yeteri kadar seyreltik çözeltilerde absorpsiyon spektrumlarında değişiklik gösterebilmektedir. Konsantrasyon değişikliğine bağlı olarak daha uzun dalga boylu yada daha kısa dalga boylu bantlar gözlenebilmektedir. Konsantrasyon değişikliğiyle gözlenen ilk yeni bantın dimer bandı olduğu gözlenmiştir. Eksiton teorisine göre monomere kıyasla daha kısa dalga boylu absorpsiyon bandı paralel agregatları (yani H agregatları), monomerden daha uzun dalga boylu absorpsiyon bandı ise baş-kuyruk agregatları (yani J agregatları) temsil ettiği gözlenmiştir. PyB bileşiği için konsantrasyon artışına bağlı olarak alınan absorpsiyon spektrumlarında konsantrasyon $5,0 \times 10^{-7}$ M iken 553 nm’de monomer bandı gözlenirken, konsantrasyon artırıldığında 518 nm’de yeni bir bant gözlenmiştir (H agregat bandı). PyB bileşiği için isobestik nokta 537 nm olarak bulunmuştur. $1,0 \times 10^{-6}$ M PyY bileşiği için alınan absorpsiyon spektrumunda 547 nm’de monomer bandı gözlenmişken konsantrasyon artırıldığında 470 nm’de yeni bir bant (H agregat) gözlenmiştir. PyY bileşiği için isobestik nokta 500 nm olduğu bulunmuştur. Yapılan bu çalışmada H agregatın floresans özelliğinin olmadığı saptanmıştır. Ancak yapılan bazı çalışmalarda özel şartlar altında H agregatın floresans özellik gösterebileceği bulunmuştur (Arık *et al.* 2009).

Bir ksanten dye bileşiği olan PyY bileşiminin N-N-bis(2-aminoetil)-2-2’biquinoline-4-4-dikarboxamide-bridged bis(β -cyclodextrin)(2) mevcudiyetinde farklı pH değerlerinde farklı floresans davranış gösterdiği bulunmuştur. Yani PyY bileşimine 2 (bis-(β -cyclodextrin) bileşiminin ilave edilmesiyle bazik ortamda floresans değeri artarken, asidik ve nötral ortamda floresans değeri azalmaktadır. Buradan biquinoline-bridge bis(β -cyclodextrin) bileşiminin ksanten dye bileşiklerinin protonlanmasında ve

deprotonlanmasında kimyasal bir etkisi olduğu sonucu çıkarılmıştır. Ksanten dye bileşiklerinin sulu çözeltileri (pyroninler, akridinler gibi) mikroçevreye karşı oldukça hassastırlar. Bu yüzden geniş çapta uygulama alanı bulurlar. Örneğin: protein ve hücre organellerin etiketlenmesinde, jellerin yüklenmesinde, ince filmlerin organik dopinginde, p tipi silikon yüzeyinde oluşan diyotların depolanması gibi. Bütün bu uygulamalar fotofiziksel özellikleri, ortam ile substrat arasındaki ilişkileri anlamak açısından oldukça önemlidir. Diğer yandan akseptörlerin mükemmel modeli olan cyclodextrinler (CD) dye bileşiklerini içeren çeşitli substratları birbirine bağladığı gözlemlenmiştir. PY ve PB bileşiklerinin farklı çözücülerdeki Beta-CD(β -cyclodextrin) bileşiği ile floresans ölçümleri kullanılarak fotofiziksel özellikleri karakterize edilmiştir. pH değerinin 2.0 ve 7.2 olduğu tampon çözeltilerde dye bileşiğinin konsantrasyonu artarken PyY bileşiğinin floresans şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. pH değeri 12 olduğunda ise durum tam tersidir. Sulu çözeltide PyY bileşiği için mümkün olan iki elektriksel yapı olduğu gözlenmiştir. Bunlardan birincisi oksijenin pozitif yüklü olduğu durum, ikincisi ise azotun pozitif yüklü olduğu durumdur. Birinci durum daha çok desteklenmektedir. Buradan şu sonuçlar çıkarılmıştır. pH değerinin 2.0 ve 7.2 olduğu durumlarda PyY bileşiği protonlanmış ve CD boşluğun dışında bir yerde olduğu gözlenmiştir. Bu durumda PyY molekülü bir elektron akseptör, biquinolino grubu (büyük π elektron sistemine sahip) ise bir elektron dönor olarak aktif olduğu gözlenmiştir. Ve protonlanan PyY bileşiği ve biquinolino grubu arasındaki PET prosesi sonucunda floresans şiddetinin azaldığı gözlenmiştir (Song *et al.* 2005).

Sulu çözeltide 1-1-dietil-2-2-siyanin iyodür (PIC) bileşiğinde J agregatların oluşumu UV/vis spektroskopi tekniğiyle incelenmiştir. 525 ve 485 nm'de numunenin absorpsiyonunun azalmasıyla 573 nm'de J agregat bandı gözlenmiştir. Deneysel datalar için mümkün olabilen iki açıklama yapılmıştır. Bunlardan birincisi J agregatlar basit zincirli moleküller ise agregattaki 3 PIC molekülü çözeltilerin absorpsiyon spektrumunda J bandını oluşturmak için yeterli olabilir. İkincisi ise J agregatlar basit zincirli moleküller değildir, fakat lineer olmayan yapıdaki tek hücrelerden oluşur. Yüksek konsantrasyonda PIC bileşiği için J bandının genişliğinin artmasına rağmen absorpsiyon maksimumunun değişmediği gözlenmiştir. PIC moleküllerinde J bandı absorpsiyon

spektrumu iki yolla gözlenmiştir. Birincisi dye bileşiğinin konsantrasyonunun değiştirilmesiyle, ikincisi ise konsantrasyon sabit tutulup sıcaklık değiştirilerek gözlenmiştir. Birinci durumda konsantrasyonu kontrol etmek zor olduğu için ikinci durum tercih edilmiştir. Sabit konsantrasyonda sıcaklık değiştirilerek alınan absorpsiyon spektrumlarıyla ilgili olarak şu sonuçlar elde edilmiştir. 1-J agregatın olduğu PIC çözeltisinin konsantrasyonu çok hassastır. Şöyleki $3,0 \times 10^{-4}$ mol/L konsantrasyonda J bant gözlenirken $2,0 \times 10^{-4}$ mol/L de J bandı gözlenmemiştir. 2- 485, 523 ve 573 nm'lerdeki absorpsiyon spektrumları arasında çok iyi bir ilişki vardır. 3-Çözeltide PIC J agregatların absorpsiyon spektrumlarında J bandı 573 nm'de ve 490 nm'de gözlenmiştir. Kısa dalga boylu absorpsiyon maksimumu 485 ve 492 nm arasında yavaşça değişmiştir. 4-573 nm'de J bandının maximum pozisyonu J agregattaki PIC moleküllerinin sayısına bağlı olmadığı gözlenmiştir (Reija *et al.* 2004).

Sulu çözeltideki Rhodamin S, Rhodamin 3G, Rhodamin 3B ve RhodaminB bileşiklerinin sıcaklık ve konsantrasyona bağlı elektronik absorpsiyon spektrumları alınmıştır. Ölçümlerde dimerizasyon sabiti saf dimer ve monomerin spektrumlarından hesaplanmıştır. Her iki dimerin spektrumu iki bant olarak bulunmuştur. Monomer ve dimer bantları için osilatör güçleri hesaplanmıştır. Hesaplanan bu datalardan faydalanılarak her bir monomer molekülünün geçiş dipol momentini ile agregat eksenindeki ve iki monomer molekülü arasındaki mesafe hesaplanmıştır (Bojarski *et al.* 1977).

Bir çözeltideki Pheophorbide bileşiğinin monomer dimer dengesi üzerinde çalışılmıştır. Sıcaklık ve çözücü çeşitleri kullanılarak denge sabitinin kontrol yöntemi tanımlanmıştır. Çözeltideki farklı numuneler için çözeltideki monomer ve dimer dengeleri kullanılarak dimerin absorpsiyon spektrumu hesaplanmıştır. Tetrapyrroles bileşiği içindeki dimerizasyon prosesini anlamak için bu tür agregatların iyi bir model olduğu önerilmiştir. Pheo bileşiğinin monomer ve dimer dengesi absorpsiyon ve floresans teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Dimer spektrumu bir bant şekli analiziyle alınmıştır. Kırmızıya kaymış bir absorpsiyon bandında dimer için geçiş dipol momentini bulunmuştur. Dimerin fotofiziksel parametreleri hesaplanmış ve bunlar kullanılarak bir

yapı modeli ortaya çıkarılmıştır. Bu modelin tetrapyrrolic bileşiğinin fotofiziksel özelliklerini anlamak için iyi bir model olduğu anlaşılmıştır. Çözeltideki dimer miktarı sıcaklık çözücü kompozisyonuyla kontrol edilmiştir. Bu çalışma ileride yapılacak dimerin nonlinear absorpsiyon hareketi için bir temel oluşturmuştur (Eichwurz *et al.* 2000).

1,1-dietil-2,2-karbosiyanin iyodür (DCI) ve 1,1-dietil-2,2-dikarbosiyanin iyodür (DDI) bileşiklerinin sulu ortamda agregasyonu zamandan bağımsız olarak absorpsiyon spektroskopisi tekniğiyle incelenmiştir. Her iki bileşiğinde belirli konsantrasyon aralığında bir agregasyona maruz kaldığı belirlenmiştir. DCI ve DDI bileşiklerinin dimerizasyon denge sabiti 293 K'de sırasıyla $9,8 \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ ve $1,6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ olarak belirlenmiştir. Bu iki bileşiğin entalpi değişimi, sırasıyla -6,7 ve -7,7 kkal/mol olarak belirlenmiştir. DCI ve DDI bileşiklerinin konsantrasyonunun artırılmasıyla dimerleşmenin yanı sıra tetramer oluşturduğu da tahmin edilmektedir. DCI ve DDI bileşikleri için tetramer formlarının denge sabitleri ve entalpi değişimleri hesaplanmıştır. Her iki bileşiğin agregasyonunda etkili olan kuvvetlerin hidrofobik güçler olduğu belirtilmiştir. Etanol içerisinde DCI bileşiğinin absorpsiyon bant genişliğinin sıcaklığa bağlı olması, çözücü ve DCI molekülleri arasında güçlü etkileşim olmadığını göstermektedir. DCI bileşiğinin sulu ortamda ve NaCl varlığında J agregat oluşturduğu da belirtilmektedir (Min *et al.* 1998).

Metil viyole bileşiğinin anyonik (SDS), noniyonik (Triton X-100) ve katyonik (CTAB) ve çeşitli surfaktantlarla olan ilişkisi spektrometrik olarak kritik misel konsantrasyonu ve kritik misel konsantrasyonunaşığı için araştırılmıştır. SDS bileşiğinin kritik misel konsantrasyonunun aşağısında dye bileşiklerinin agregat formları bulunurken, kritik misel konsantrasyon aralığında ise dye bileşiklerinin monomer formlarının daha baskın olduğu gözlenmiştir. İyonik olmayan surfaktantla dye bileşiğinin monomer formda çözülebildiği gözlenmiştir. CTAB bileşiğinin dye bileşiklerinin spektrumunda bir değişiklik yapmadığı gözlenmiştir. Güçlü elektrotların varlığında (NaNO₃ ve NaCl gibi) ise dye bileşiklerinin agregatlarının daha düşük SDS konsantrasyonunda oluştuğu gözlenmiştir. Metil viyole bileşiği ilginç spektroskopik özelliklere (metachromatism,

non-beer yasası, uyarılmış halde yük transferi oluşumu gibi) sahiptir. Yapılan bu çalışmada SDS bileşiğinin konsantrasyonu artırıldığında 590 nm'de monomerin absorbans şiddeti azalırken 538 nm'de dimer konsantrasyonu artmış ve 512 nm'de trimer bandı gözlenmiştir. Kritik misel konsantrasyonu ve kritik misel konsantrasyonunun aşağısı için metil viyole bileşiğinin absorpsiyon spektrumunda CTAB bileşiğinin bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Yine bu konsantrasyon aralığında Triton X-100 bileşiğinin konsantrasyonunun artırılmasıyla absorbansın monomer şiddetinin hafifçe arttığı ama absorpsiyonun maksimumunun değişmediği gözlenmiştir (Sarkar *et al.* 1999).

Rhodamin 6G, akridin sarısı ve PIC dye bileşiklerinin bir polielektrolit olan polisitren sülfonat içerisindeki absorpsiyon spektrumu alınmış ve dye/elektrolit oranı 0,1'in altındaki spektrumlarda J agregat, oranın artırılması ile de H agregat gözlenmiştir. Aynı şartlarda alınan floresans spektrumlarında H agregatın gözlendiği konsantrasyonda kuençleşme olduğu tespit edilmiştir (Peyratout *et al.* 2001).

Akridin Sarısının absorpsiyon spektrumları, dye konsantrasyonunun fonksiyonu olarak alınmış ve monomer bandının 490 nm'de ve agregat bandının ise 460 nm de olduğu belirtilmiştir. Elde edilen spektrumların analizi için iki metod önerilmiştir. Spektrumların belirtilen I. metoda göre analizleri yapılarak monomerin molkesri değerleri ve K_D değerleri hesaplanmıştır. Aynı datalar belirtilen II. metoda göre değerlendirilmiş ve I. metotta hesaplanan değerler bu metoda göre de hesaplanmıştır. Her iki metottan elde edilen değerler karşılaştırıldığında, yaklaşık olarak aynı olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar her iki metodun güvenilir olduğunu göstermektedir. Ayrıca bu sonuçların değerlendirilmesinden dimerdeki monomer molekülleri arasındaki etkileşim hakkında bilgi vermektedir (Antonov *et al.* 1999).

3.MATERYAL ve METOD

3.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmalarda Pyronin B (PyB), Pyronin Y (PyY) ve referans olarak kullanılan Rhodamin 101 (Rh 101) sigma firmasından temin edildi. Polivinil sülfat ise fluka firmasından temin edildi.

3.2.Kullanılan Alet ve Cihazlar

Deneysel çalışmada kullanılan aletler aşağıda verilmiştir.

Spektroflorometre	:	Shimadzu RF-5301 PC spektrofluorophotometer.
Spektrofotometre	:	Shimadzu UV-3101 PC UV-VIS-NIR scanning spektrofotometer
Su Banyosu	:	Grant W14 sıcaklık kontrollü sirkülatörlü su banyosu.
Saf Su Arıtma Cihaz	:	GFL 2002

3.3.Numunelerin Hazırlanması

Öncelikli olarak Pyronin B (PyB), Pyronin Y (PyY) ve Rhodamin 101'in CCl₄/metanol (V/V) karışımı içerisinde stok çözeltileri hazırlandı. Bu stok çözeltilerden Pyronin B ve Pyronin Y için istenen konsantrasyonlarda numuneler hazırlandı. Referans olarak kullanılan Rhodamin 101'in stok çözeltisinden çözücüsü uçurulduktan sonra, etanol içerisinde $1,0 \times 10^{-6}$ M'lık çözeltisi hazırlandı. Ayrıca Polivinil Sülfat'ın $2,0 \times 10^{-7}$ M'lık stok çözeltisideiyonize saf suda hazırlandı.

3.4.Deney Sıcaklıkları

Deneysel ölçümler genelde 20°C'de gerçekleştirildi. Sıcaklığın etkisinin incelendiği denemeler 10°C ile 70°C aralığında gerçekleştirildi. Bu deneylerde sıcaklık kontrolü su banyosu vasıtasıyla sağlanmıştır.

3.5.Metotlar

3.5.1.Floresans ve absorpsiyon spektrumlarının alınması ve absorbens Ölçümleri

Önce PyB ve PyY bileşiklerinin oda sıcaklığında, farklı konsantrasyonlarda deiyonize saf su ve PVS bileşiği içerisindeki absorpsiyon ve floresans spektrumları alındı. Bu bileşiklerin, sabit konsantrasyonda, polivinilsülfat içerisinde farklı sıcaklıklarda absorpsiyon ve floresans spektrumları alındı. Ayrıca referans olarak kullandığımız Rhodamin 101'in floresans spektrumu alınarak uyarılma dalga boyundaki absorbens değeri ölçüldü. Elde edilen floresans spektrumları düzeltilmiş floresans spektrumlarına dönüştürüldü. Düzeltilmiş floresans spektrumları kullanmamızın nedeni, cihazın optik kısımlarının ve dedektörünün farklı dalga boylarındaki ışıma farklı cevap vermesi ve cihaz içerisinde siyah cisim ışımasından kaynaklanan etkileri en aza indirmek içindir. Düzeltilmiş floresans spektrumları numunelerin kuantum verimlerini hesaplamada kullanılmıştır.

3.5.2.Floresans kuantum veriminin hesaplanması

Fotokimya önemli bir parametre olan kuantum verimi sistemin moleküler seviyedeki davranışı hakkında bilgi verir. Fotofiziksel olayların gerçekleştiği bir sistem dikkate alınarak kuantum verimi hesaplanacaktır. Burada önemli olan incelenen sistemin floresans özelliğe sahip olmasıdır. Eğer sistemin floresans emisyon özelliği varsa, belirlenen kuantum verimi (Φ_f), fosforesans emisyon özelliği varsa bu durumda ise fosforesans kuantum veriminden (Φ_p) bahsetmemiz gerekir. Buna göre floresans

kuantum verimi (Φ_f) sistemden yayılan foton sayısının, molekül tarafından absorplanan foton sayısına oranı şeklinde tanımlanır. Bu ifade aşağıdaki denklemle gösterilebilir.

$$\Phi_f = \text{Salınan foton sayısı} / \text{Absorplanan foton sayısı}$$

Saf bir sistem için yani uyarılma neticesinde kimyasal reaksiyonun gerçekleşmediği bir sistem için, floresans özelliği olan bir bileşiğin floresans kuantum verimi (Φ_f) çözücü ve ortamın sıcaklığının bir fonksiyonu olarak $0 \leq (\Phi_f) \leq 1$ aralığında olmak zorundadır. Ayrıca kuantum verimi üzerinde molekülün yapısının da etkisi vardır. Saf sistemlerin kuantum verimleri Parker-Rees metoduyla belirlenir. Bu metodun en önemli özelliği bir standart bileşiğe ihtiyaç duyulmasıdır. Bu standart bileşiklerin bazı özellikleri olması gerekir. Bu özellikler, hemen hemen her çözücüde floresans kuantum verimlerinin aynı değerde olması veya (Φ_f) değeri her çözücü için doğru olarak belirlenmeli, (Φ_f) değeri sıcaklıktan bağımsız olmalı, kuantum verimi belirlenecek bileşik ile yaklaşık olarak aynı dalga boyu aralığında absorpsiyon ve floresans spektrumuna sahip olmalıdır (Onganer and Quitevis 1992). Saf sistemlerin kuantum verimlerinin hesaplanması için uygun olan Parker-Rees denklemi aşağıda verilmiştir.

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

Bu denklemde Φ_s ve Φ_r sırasıyla numune ve referansın kuantum verimi, D_s ve D_r sırasıyla numune ve referansın düzeltilmiş floresans spektrumu altındaki alanları; n_s ve n_r sırasıyla numune ve referansın çözücüsünün kırılma indisi; OD_s ve OD_r sırasıyla numune ve referansın uyarılma dalga boyunda ölçülen optik yoğunluğudur. Eğer kırılma indisinden gelecek katkılar elimine edilmek istenirse referans ve numune aynı çözücü içerisinde incelenir. Bu durumda $(n_s/n_r)^2$ ifadesi 1.0'a eşit olacaktır. Bir başka durum ise, eğer kuantum verimleri sıcaklığa bağlı olarak belirlenecekse kırılma indislerinin sıcaklıkla değişimlerinin bilinmesi gereklidir. Yaptığımız çalışmada kuantum verimleri bu denklemle hesaplanmıştır.

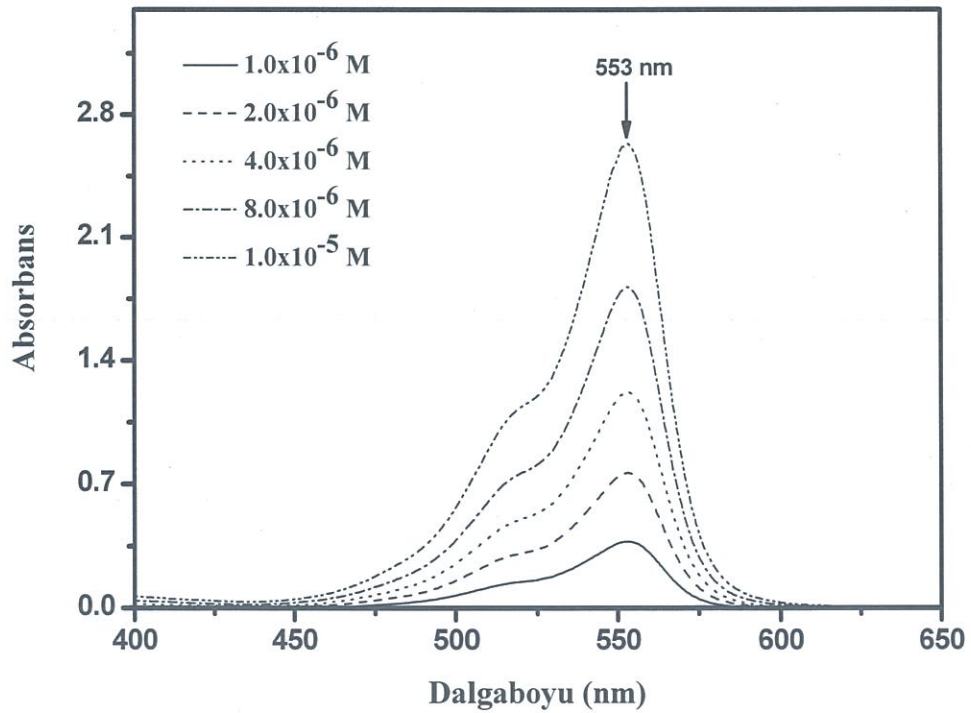
4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında PyB ve PyY bileşiklerinin polivinil sülfat içerisindeki fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. Bu bileşiklerin polivinil sülfatlı ortamda moleküler davranışı incelenirken, bileşiklerin $1,0 \times 10^{-6}$ - $1,0 \times 10^{-5}$ M konsantrasyon aralığında deiyonize saf su içerisinde alınmış absorpsiyon spektrumları dikkate alınarak polielektrolitle olan etkileşimler yorumlanmıştır. PyB ve PyY bileşiklerinin 20°C 'de konsantrasyonun fonksiyonu olarak, deiyonize saf su içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları PyB ve PyY bileşikleri için sırasıyla Şekil 4.1 ve 4.2'de verilmiştir. Deiyonize saf su içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları dikkate alındığında, tek bir bandın olduğu ayrıca bir kayma ve yarımla olmadığı görülmektedir (Meral 2004). Bunun sonucu olarak belirtilen konsantrasyon aralığında Pyronin bileşikleri için herhangi bir agregat oluşumunun olmadığı ortadadır.

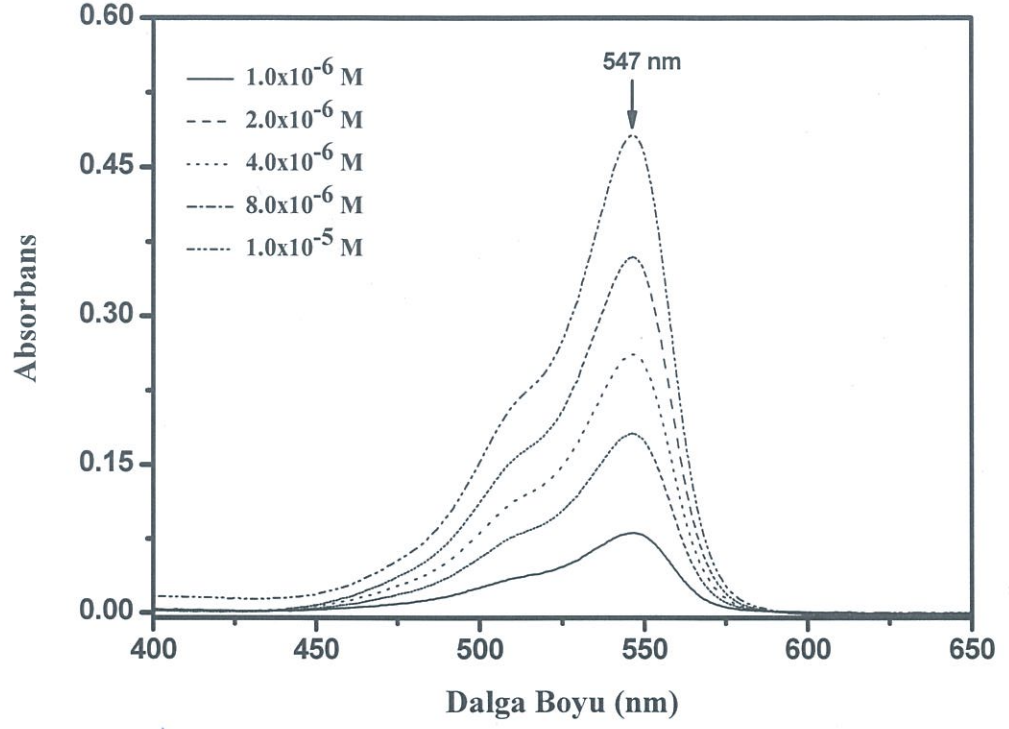
4.1. PyB ve PyY'nin Polivinil sülfat ile etkileşimi

Negatif yüklü polivinil sülfatın, pozitif yüklü dye bileşikleri olan PyB ve PyY ile etkileşimi konsantrasyonun ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Deneysel çalışmalarda kullanılan polivinil sülfatın konsantrasyonu yapılan denemeler ve literatürde verilen değerler dikkate alınarak $2,0 \times 10^{-7}$ M olarak belirlenmiştir. PyB için deiyonize saf su içerisinde alınan absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında absorpsiyon maksimumu 553 nm olan tek bir absorpsiyon bandının (monomer) varlığı görülmektedir. Ortama $2,0 \times 10^{-7}$ M polivinil sülfat eklendiğinde 20°C 'de ve $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-6}$ M konsantrasyon aralığındaki PyB için alınan absorpsiyon spektrumlarına bakıldığında 553 nm'deki monomer bandının yanı sıra, absorpsiyon maksimumu 515 nm'de olan yeni bir absorpsiyon bandının oluşumu gözlenmiştir. Oluşan bu yeni absorpsiyon bandı H agregat olarak bilinen dimer bandını temsil etmektedir. Belirtilen aralıkta PyB bileşiğinin konsantrasyonu artırıldığında monomer bandının şiddetinde bir azalma gözlenirken, dimer bandının şiddetinde bir artma gözlenmiştir. Ayrıca PyB bileşiği için 530 nm'de bütün konsantrasyonların aynı absorbans değerine sahip olduğu

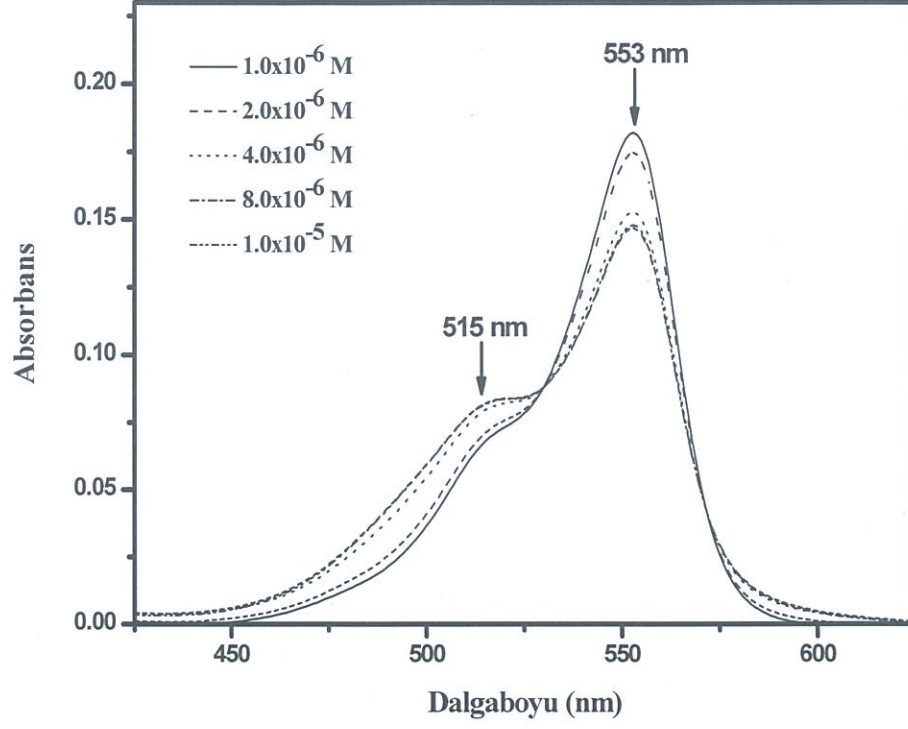
görülmektedir. 530 nm'deki bu nokta isobetik nokta olarak adlandırılmaktadır. Aynı deneysel çalışmalar PyY bileşiği içinde $1,0 \times 10^{-5}$ - $1,0 \times 10^{-6}$ M konsantrasyon aralığında gerçekleştirilmiştir. Belirtilen konsantrasyon aralığında deiyonize saf su içerisinde alınan absorpsiyon spektrumlarında, absorpsiyon maksimumu 547 nm'de olan tek bir bant (monomer) gözlenirken (Şekil 4.2), belli konsantrasyonda ortama polivinil sülfat eklendiğinde monomer bandının yanı sıra absorpsiyon maksimumu 477 nm'de olan yeni bir bandın oluştuğu gözlenmiştir. PyB bileşiğinde olduğu gibi gözlenen bu yeni absorpsiyon bandı H agregat olarak adlandırılmaktadır. Belirtilen konsantrasyon aralığındaki PyY bileşiğinin konsantrasyonunun artırılmasıyla 477 nm'deki absorpsiyon bandının (H agregat) şiddeti artarken 547 nm'deki monomer bandının şiddetinin azaldığı gözlenmiştir. PyY bileşiğinde ise isobestik nokta 520 nm'de gözlenmiştir. PyB ve PyY bileşikleriyle yapılan bu deneysel çalışmada tek bir isobestik noktanın gözlenmesi belirtilen şartlar altında monomer ve dimer olmak üzere iki farklı yapının var olduğunu göstermektedir (Arık ve Onganer 2003).



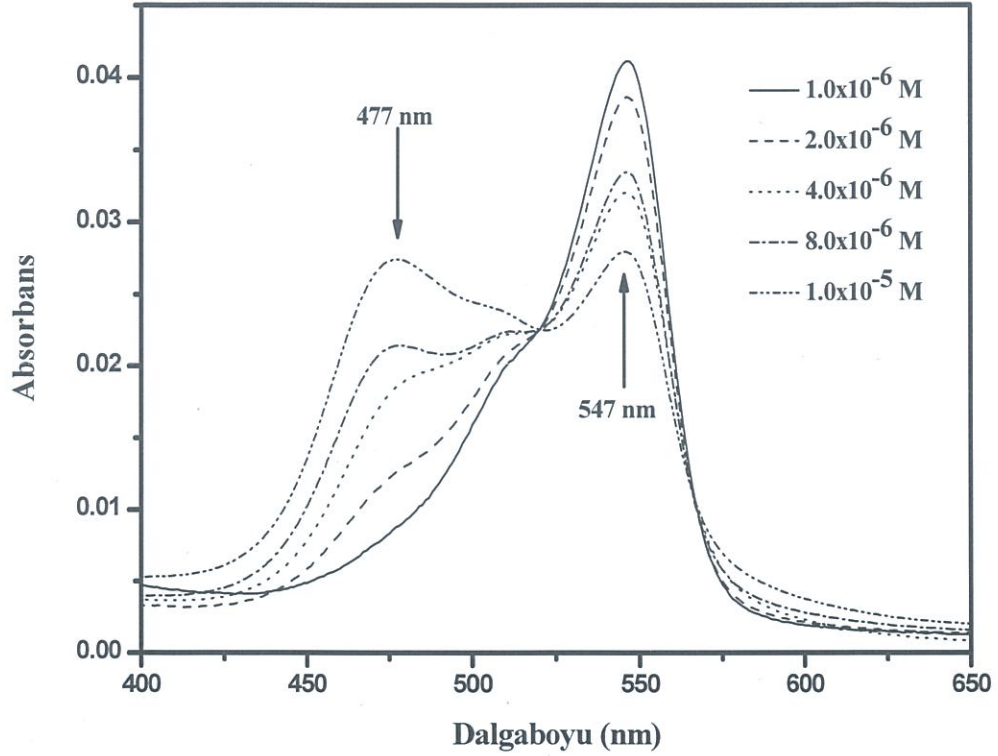
Şekil 4.1. PyB bileşiğinin saf su içerisinde farklı konsantrasyonlarına ait absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.2. PyY bileşiminin saf su içerisinde farklı konsantrasyonlarına ait absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.3. PyB bileşiğinin 2,0x10⁻⁷ M PVS ortamında farklı konsantrasyonlarında alınan absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.4. PyY'nin $2,0 \times 10^{-7}$ M PVS ortamında farklı konsantrasyonlarında alınan absorpsiyon spektrumları

PyB ve PyY bileşiklerinin polivinil sülfatlı ortamda oluşturduğu H agregat yapısı aslında $M+M \leftrightarrow D$ denge reaksiyonuna göre gerçekleşmektedir (Arbeloa 1989). Bu denge reaksiyonunun denge sabitinin hesaplanabilmesi için monomerin mol kesrine (X) bağlı çeşitli yöntemler vardır. Bunlardan biri, monomer maksimumuna göre normalize edilmiş absorpsiyon spektrumlarından yapılan hesaplamadır. Yaptığımız çalışmada kullandığımız bu yöntemi şöyle izah edilebilir.

Dengede monomerin konsantrasyonunun;

$$[M]=CX$$

Dimerin konsantrasyonunun;

$$[D]=C(1-X)/2 \quad 4.2$$

şeklinde kabul edildiğinde K denge sabiti;

$$K=\frac{1-X}{2Cx^2} \quad 4.3$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada C, başlangıç konsantrasyonunu; X, herhangi bir C konsantrasyonundaki monomerin mol kesrini, 1-X ise dimerin mol kesrini temsil etmektedir. Monomerin mol kesri (X) monomere göre normalize edilmiş absorpsiyon spektrumundan belirlenirken;

$$X=\frac{D_0}{D} \quad 4.4$$

eşitliğinden faydalanılır. Bu eşitlikte D_0 dimerin gözlendiği dalgaboyundaki monomerin absorpsiyon değerini temsil ederken D ise oluşan dimerin absorpsiyon değerinin monomerin absorpsiyon değerine oranını belirtir. Buna göre hesaplamalarda kullanılan absorpsiyon spektrumları PyB ve PyY bileşikleri için sırasıyla Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmiştir. Hesaplanan K değerleri ve bunların ortalaması ile hesaplanan C_M değerleri Çizelge 4.1 ve 4.2'de verimiştir.

Çizelge 4.1. PyB bileşiğinin PVS ortamında farklı konsantrasyonları için hesaplanan dimerizasyon denge sabiti değerleri

C/ M	C_M / M	$K \times 10^4 M^{-1}$
$1,0 \times 10^{-6} M$	$0,68 \times 10^{-6}$	2,80
$2,0 \times 10^{-6} M$	$0,69 \times 10^{-6}$	3,90
$4,0 \times 10^{-6} M$	$0,72 \times 10^{-6}$	4,70
$6,0 \times 10^{-6} M$	$0,75 \times 10^{-6}$	4,60
$8,0 \times 10^{-6} M$	$0,90 \times 10^{-6}$	3,50
$1,0 \times 10^{-5} M$	$0,98 \times 10^{-6}$	6,30
		Kort=4,3x10⁴ M⁻¹

Çizelge 4.2. PyYbileşiğinin PVS ortamında farklı konsantrasyonları için hesaplanan dimerizasyon denge sabiti değerleri

C/ M	C_M / M	$K \times 10^6 M^{-1}$
$1,0 \times 10^{-6} M$	$0,13 \times 10^{-6}$	1,16
$2,0 \times 10^{-6} M$	$0,19 \times 10^{-6}$	1,90
$4,0 \times 10^{-6} M$	$0,27 \times 10^{-6}$	3,35
$6,0 \times 10^{-6} M$	$0,36 \times 10^{-6}$	4,15
$8,0 \times 10^{-6} M$	$0,51 \times 10^{-6}$	5,51
$1,0 \times 10^{-5} M$	$0,79 \times 10^{-6}$	5,00
		Kort=3,5x10⁶ M⁻¹

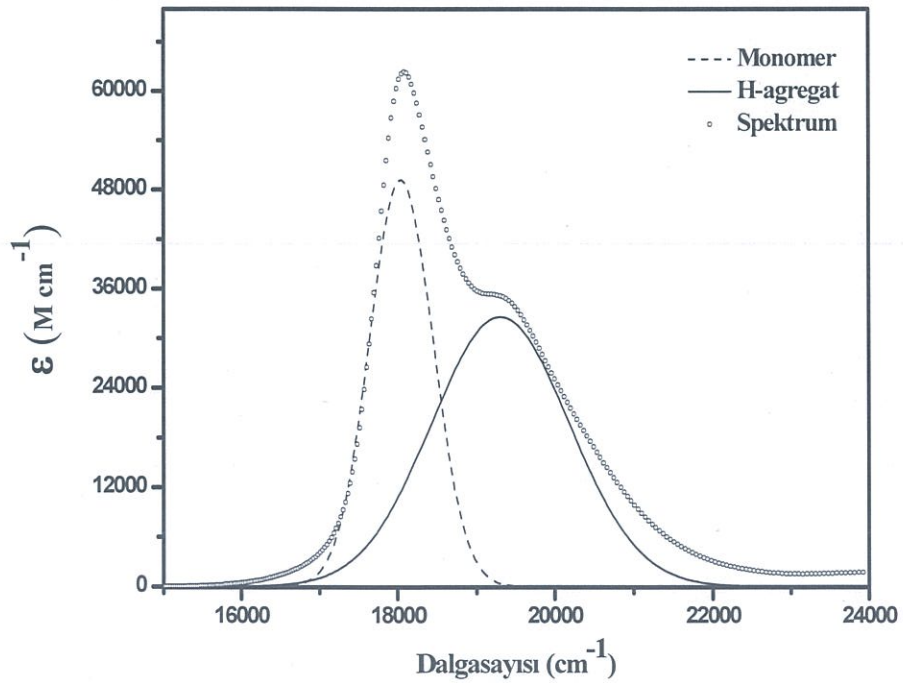
Hesaplanan dimerizasyon denge sabitleri dikkate alındığında (Çizelge 4.1-4.2), polivinil sülfatlı ortamda pyronin konsantrasyonunun artışıyla denge sabitinin arttığı görülmektedir. Bu durum konsantrasyon artışıyla monomer-dimer dengesinde, dengenin dimer (H agregat) yönüne kaydığını göstermektedir. Deneysel olarak polivinil sülfatlı

ortamda elde edilen absorpsiyon spektrumları dimer ve monomer bantları olmak üzere iki absorpsiyon maksimumuna sahiptir (Şekil 4.3 ve 4.4). Dimer ve monomer bantını ihtiva eden spektrumun, bileşenlerine ayrılması, oluşan dimer geometrisinin belirlenmesi açısından oldukça önemlidir. Spektral ayırma Gaussian fonksiyonunu kullanarak işlem yapan ayırma programı (Orgin 7.5) ile gerçekleştirilmektedir.

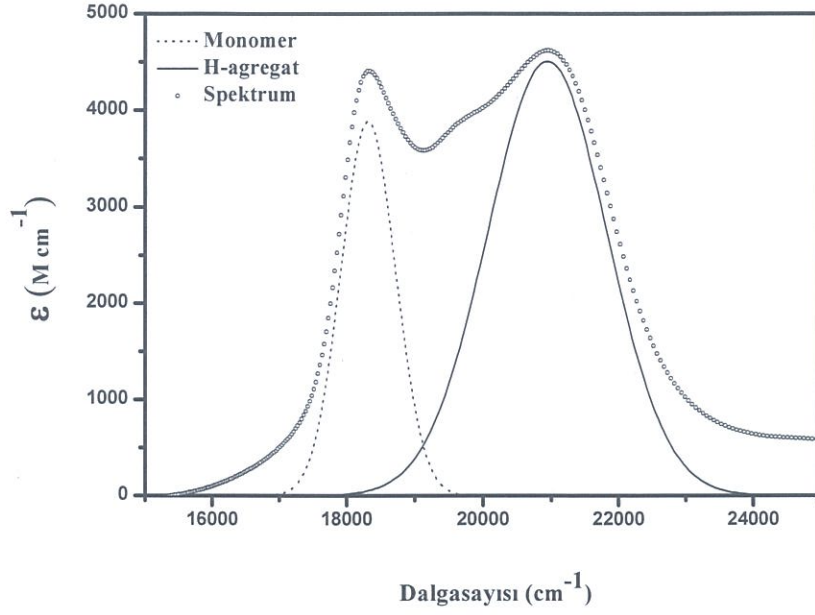
Monomer bantının toplam absorpsiyon spektrumundan çıkarılması ile onu oluşturan bileşenlere (dimer ve monomer) ayrılması PyB ve PyY için sırasıyla Şekil 4.5 ve 4.6'da gösterilmiştir. Kullanılan Gaussian fonksiyonu,

$$\epsilon_v = \epsilon_{\max} \exp\left\{-\frac{(v - v_{\max})^2}{2\sigma^2}\right\} \quad 4.5$$

şeklindedir. Burada ϵ , v frekansındaki molar absorpsiyon katsayısını; ϵ_{\max} , absorpsiyon bantının maksimum olduğu frekanstaki molar absorpsiyon katsayısını; σ ise Gaussian dağılımının genişliğini ifade eder.



Şekil 4.5. PyB bileşiğinin monomer ve H agregat bantlarına ayrılması



Şekil 4.6. PyY bileşiğinin monomer ve H agregat bantlarına ayrılması

Önceki bölümlerde belirtildiği gibi moleküler dimerler arasındaki önemli farklardan biri, dimerdeki monomerlerin geçiş dipol momentleri arasındaki α açısıdır. H agregat yapıdaki bir dimerde bu açının belirlenmesi monomer ve dimerin osilatör güçlerinin belirlenmesiyle mümkündür. α açısıyla osilatör güçleri arasında;

$$f_D/f_M = \tan^2\{(180-\alpha)/2\} \quad 4.6$$

şeklinde bir ilişki vardır. Burada f_D , dimerin osilatör gücünü temsil ederken f_M ise monomerin osilatör gücünü temsil etmektedir. Osilatör güçleri belirlenirken dimer ve monomerin absorpsiyon piklerinin altında kalan alan kullanılmaktadır. Genel olarak osilatör gücü;

$$f = 4,3172 \cdot 10^{-9} \int \epsilon \, dv \quad 4.7$$

eşitliğinden hesaplanmaktadır. Eşitlikteki integral ifadesi Şekil 4.5 ve 4.6'da gösterilen spektrumlarda dimer ve monomer bandının altında kalan alanı temsil eder. Paralel yapılı agregatlar için dimerdeki PyB ve PyY'nin monomer molekülleri arasındaki R mesafesi;

$$R = \left[\frac{2,14 \cdot 10^{10} (\cos \alpha)}{\bar{\nu} \Delta \bar{\nu}} \right]^{1/3} \quad (\text{Å}) \quad 4.8$$

eşitliğiyle belirlenir. Bir diğer fotofiziksel parametre olan ve elektronik geçişler için osilatör gücünün bir ölçüsü olan geçiş dipol momentin değeri;

$$\Delta \bar{\nu} = \frac{2|M|^2 \cos(\alpha)}{hcR^3} \quad (\text{erg cm}^3) \quad 4.9$$

eşitliğinden hesaplanmıştır. Burada h, plank sabitini; c, ise ışık hızını temsil etmektedir. Yukarıda belirtilen bu eşitlikler yardımıyla PyB ve PyY bileşiklerinin polivinil sülfatlı ortamda oluşturduğu H agregat için hesaplanan bazı parametrelerin değerleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. PyB ve PyY bileşiklerinin H agregasyonu için hesaplanan osilatör gücü oranları, alfa açısı, monomerler arasındaki mesafeler ve geçiş dipol moment değerleri

Molekül	f_D/f_M	α	R/Å	$ \vec{M} ^2/D$
Pyronin B	1,46	81°	3,18	5,10
Pyronin Y	2,29	63°	3,25	4,47

PyB ve PyY bileşiklerinin polivinil sülfatlı ortamda oluşturduğu H agregatlar için hesaplanan değerler dikkate alındığında, daha önceki bölümde bahsetmiş olduğumuz H agregatın karakteristik özelliklerini gösteren değerle uygunluk içerisindedir. Çizelge 4.3'te verilen bazı değerlerin, bu bileşiklerin farklı ortamlarda oluşturduğu H agregatları için hesaplanan değerlere uygun olduğu da görülmüştür. Onganer ve Arık'ın yapmış

olduğu çalışmada PyB ve PyY bileşiklerinin kolloidal SiO₂'li ortamda oluşturduğu H agregat yapısı için α açısı sırasıyla 82,5° ve 87,2°, R mesafesi 4,52 Å ve 1,48 Å ve geçiş dipol momentleri 9,85 D ve 4,41 D olarak belirtilmiştir (Arık ve Onganer 2003). PyB ve PyY bileşiklerinin kolloidal silika ile olan elektrostatik etkileşiminin incelendiği bir başka çalışmada PyB ve PyY bileşikler için α açısı sırasıyla 85,5° ve 71,5°; R mesafesi 2,89 Å ve 4,54 Å ve geçiş dipol momentleri 5,23 D ve 6,22 D olarak hesaplanmıştır (Arık *et al.* 2009). Ayrıca başka araştırma grupları tarafından H agregat yapılar üzerine pek çok çalışma yapılmıştır. Örneğin, PIC moleküllerinin sulu ortamda agregasyonu incelenmiş ve R değerinin 9 Å ile 10 Å arasında olduğu tespit edilmiştir. Bir diğer çalışmada ise floresin bileşiğinin sulu ortamda agregasyonu incelenmiş ve H agregat olduğu belirtilerek. bu yapı için α ve R değerleri sırasıyla 76° ve 46 Å olarak belirlenmiştir (Arbeloa 1981).

Moleküler agregatların oluşmasında moleküler yapının önemi çok büyüktür. Örneğin dimerdeki monomer molekülleri arasındaki mesafenin (R) artması sterik etkinin bir sonucudur (Rohatgi and Mukhopadhyay 1972). Polivinil sülfatlı ortamda PyB ve PyY bileşiklerinin H agregatları için Çizelge 4.3'te verilen R değerleri dikkate alındığında PyB bileşiği için belirtilen değer PyY bileşiği için belirtilen değerden daha büyük olduğu görülmektedir Bu durum PyB bileşiğinde sterik etkinin daha fazla olmasıyla açıklanabilir Çünkü sterik etkinin artması dimer oluşturacak monomer moleküllerinin birbirlerine yaklaşmasını engelleyerek etkileşimin gücünü azaltmakta ve bunun sonucu olarak agregattaki monomer molekülleri arasındaki mesafenin (R) artmasına neden olmaktadır. MOPAC programı kullanılarak her iki bileşiğin enerji minimizasyonu yapılmış ve moleküler yapıları incelendiğinde sterik etkinin PyB bileşiğinde PyY bileşiğine göre daha fazla olduğu gözlenmiştir (Arık *et al.* 2004). Yapılan bu incelemeyle PyB bileşiğinde sterik etkinin daha fazla olduğu ve PyY bileşiğinin PyB bileşiğinden daha planar bir yapıya sahip olduğu gözlenmiştir. Ayrıca bu moleküler yapılara bakıldığında PyB bileşiğinde amin grubuna etil bağlı iken PyY bileşiğinde ise metil bağlıdır.

PyB ve PyY bileşiklerinin polivinil sülfatlı ortamda H agregat oluşumu konsantrasyonun bir fonksiyonu olarak incelendikten sonra bu bileşikler için polivinil sülfatlı ortamda oluşan H agregat yapıları için sıcaklığın etkisi bazı termodinamik parametreler açısından incelendi. Bu amaçla $1,0 \times 10^{-5}$ M PyB ve PyY bileşiklerinin $2,0 \times 10^{-7}$ M polivinil sülfat içerisinde 10°C ile 70°C aralığında absorpsiyon spektrumları alındı (Şekil 4.7 ve 4.8). Burada PyB ve PyY bileşikleri için dimer bandının en iyi gözlemlendiği konsantrasyon $1,0 \times 10^{-5}$ M olduğu için sıcaklık çalışmasında bu konsantrasyon tercih edilmiştir. Şekil 4.7 ve 4.8'deki absorpsiyon spektrumlarına baktığımızda belirtilen aralıkta sıcaklığın artırılmasıyla dimer bandının şiddetinde bir azalma gözlenirken buna karşın monomer bandının absorpsiyon şiddetinde bir artma olduğu görülmektedir. Bu durumda monomer-dimer dengesinin sıcaklık artışıyla monomer lehine kaydığı görülmektedir. Daha önce belirtilen K denge sabiti hesaplama yöntemine göre Şekil 4.7 ve 4.8'deki absorpsiyon spektrumlarından faydalanarak K denge sabiti farklı sıcaklıklarda hesaplanmıştır. Hesaplanan K denge sabiti değerlerine bağlı olarak monomer-dimer dengesi için serbest gibbs enerji değişimi (ΔG°);

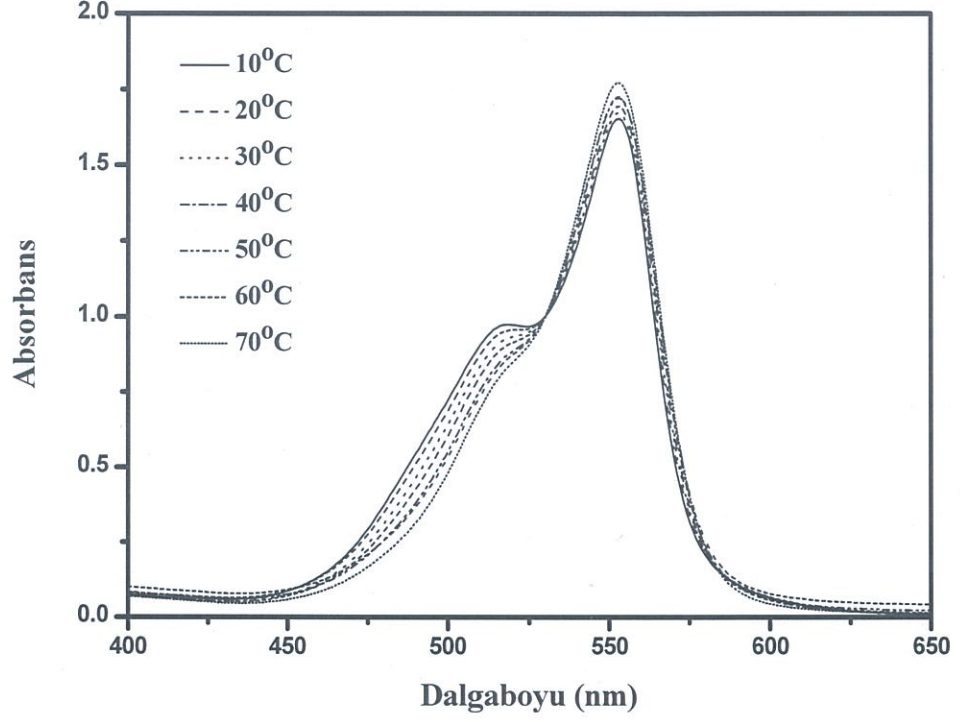
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad 4.10$$

eşitliğinden hesaplanmıştır. Diğer termodinamik parametrelerden entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) değerleri ise Van't Hoff eşitliğinden faydalanılarak grafik yoluyla hesaplandı. Van't Hoff denklemi;

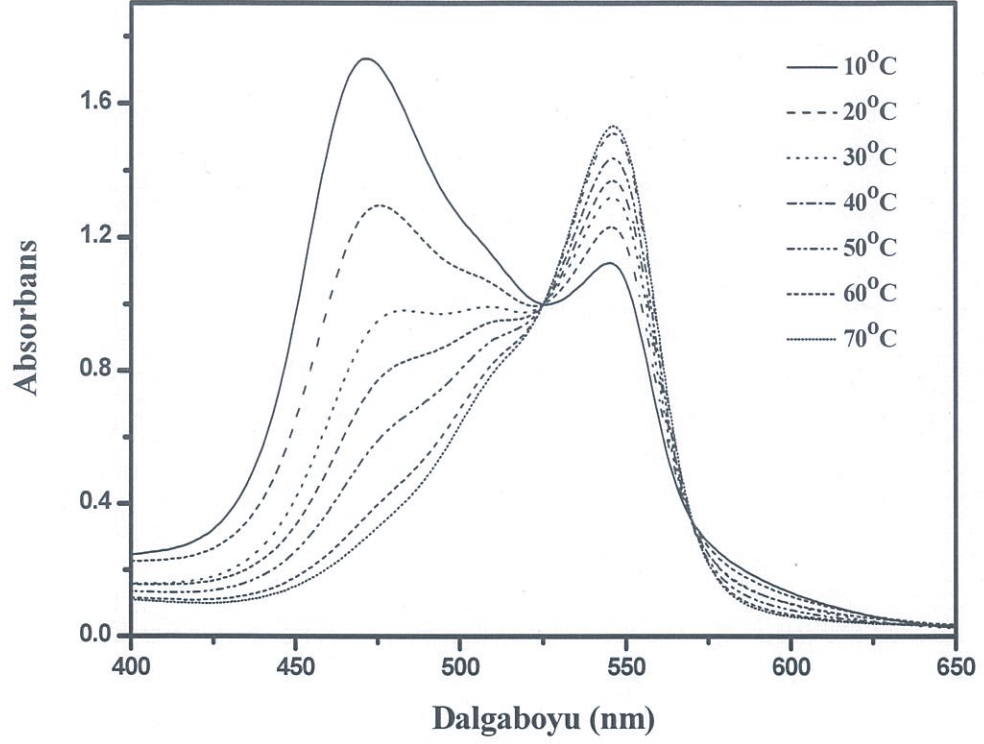
$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad 4.11$$

şeklindedir. Bu eşitliğe göre $\ln K$ değeri $1/T$ 'ye karşı grafik edilerek eğimden entalpi değişimi (ΔH°), çizilen grafiğin ordinat eksenini kestiği noktadan entropi değişimi (ΔS°) hesaplanmıştır. Eşitlik 4.10 ve 4.11'de kullanılan R (kal/mol K) değeri ideal gaz sabiti ve $T^\circ(\text{K})$ ise mutlak sıcaklık değerini temsil etmektedir. Belirtilen eşitlikler yardımıyla PyB ve PyY bileşikleri için hesaplanan denge sabiti (K), serbest gibbs enerji değişimi

(ΔG°), entalpi değişimi (ΔH°) ve entropi değişimi (ΔS°) değerleri sırasıyla izelge 4.4 ve 4.5'te verilmiştir.



şekil 4.7. $1,0 \times 10^{-5}$ M PyB bileşiğinin polivinil sülfatlı ortamda farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.8. $1,0 \times 10^{-5}$ M PyY bileşiğinin polivinil sülfatlı ortamda farklı sıcaklıklarda alınan absorpsiyon spektrumları

Çizelge 4.4. Polivinil sülfatlı ortamda PyB bileşiği için hesaplanan bazı termodinamik parametrelerin değerleri

T (°C)	K($10^4 M^{-1}$)	ΔG° (kcal mol $^{-1}$)	ΔH° (kcal mol $^{-1}$)	ΔS° (kal K $^{-1}$ mol $^{-1}$)
10	4,40±0,23	-6,01±0,07		
20	3,70±0,35	-6,12±0,03		
30	3,30±0,33	-6,26±0,05	-4,03±0,75	7,35±0,55
40	2,70±0,25	-6,35±0,09		
50	2,39±0,20	-6,39±0,10		
60	1,70±0,27	-6,44±0,02		
70	1,30±0,30	-6,46±0,08		

Çizelge 4.5. Polivinil sülfatlı ortamda PyY için hesaplanan bazı termodinamik parametrelerin değerleri

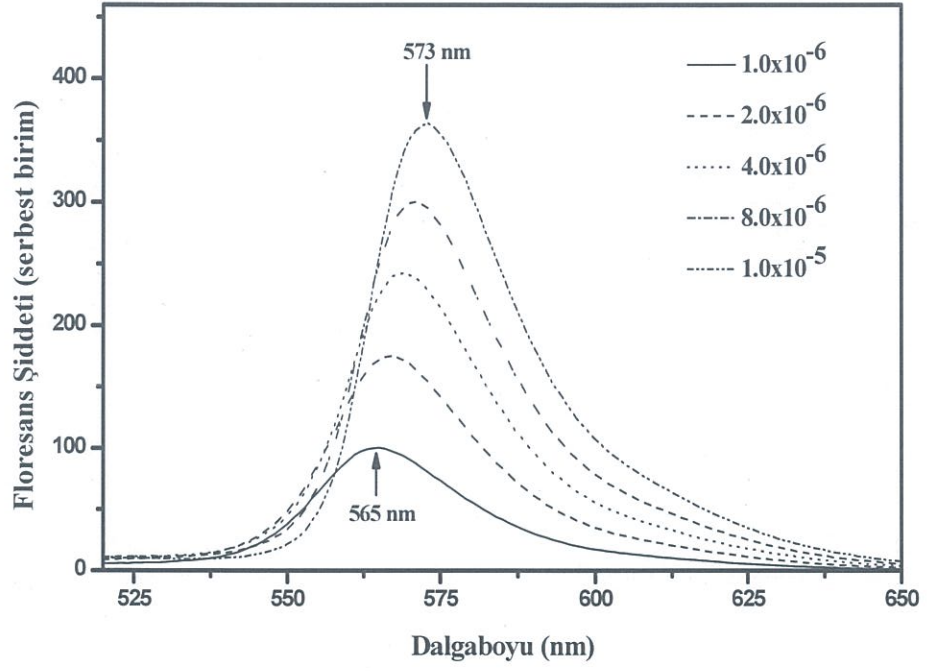
T (°C)	K(10 ⁶ M ⁻¹)	ΔG° (kcal mol ⁻¹)	ΔH° (kcal mol ⁻¹)	ΔS° (kal K ⁻¹ mol ⁻¹)
10	11,0±0,26	-7,70±0,11		
20	4,90±0,28	-7,90±0,14		
30	2,10±0,12	-8,40±0,10	-5,12±0,45	18,45±0,36
40	1,10±0,05	-8,60±0,09		
50	0,55±0,07	-8,70±0,07		
60	0,16±0,03	-8,90±0,05		
70	0,08±0,01	-9,10±0,08		

Sulu ortamda moleküler agregatlarda monomer moleküllerini bir arada tutan kuvvetleri belirlemek amacıyla çeşitli yorumlar yapılmıştır. Bu kuvvetlerin Van der Waals kuvvetleri ve hidrojen bağları olduğu belirtilmiştir (Neckers and Agulera 1989). Örneğin ksanten türevi bileşikler olan Rhodamin 6G ve Rhodamin B için sulu ortamda dimerizasyon dengesi üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiş ve Rhodamin 6G için entalpi değişim değerlerini Arbeloa (1982) 6,92 kkal/mol, Sanuki and Hida (1970) -5,7 kkal/mol olarak bulmuşlardır. Bu entalpi değişim değerlerine göre dimerleşmede etkili olan kuvvetlerin hidrojen bağı olduğu belirtilmiştir (Agulera and Neckers 1989). Rhodamin B bileşiğinde ise dimerizasyon dengesi Levschin and Gorshov (1961); Rohatgi and Singhal (1966); Arbeloa and Ojeda (1982), grupları tarafından incelenmiştir. Bunlara göre belirlenen entalpi değişim değerleri sırasıyla -4,1 kkal/mol, -10 kkal/mol ve -2,8 kkal/mol olarak bulunmuştur. Entropi değişim değerleri ise Arbeloa ve Ojeda'ya göre 1,2 kal/Kmol, Rohatgi ve Singhal'e göre 5,3 kal/Kmol olarak belirtilmiştir. Ayrıca Rohatgi ve Singhal'e göre Rhodamin B bileşiğinin dimerizasyonunda etkili olan kuvvetlerin hidrofobik güçler olduğu belirtilmiştir. Belirlenen bu termodinamik fonksiyon değerlerinin farklı çalışma gruplarına göre farklılık göstermesi, dimerleşmede etkili olan kuvvetlerin belirlenmesinde bir tartışmaya neden olmuştur. Bu nedenle -1kkal/mol'ün altındaki entalpi değerlerinde dimerizasyonda etkili olan kuvvetlerin hidrofobik güçler ve hidrojen bağları olduğunu

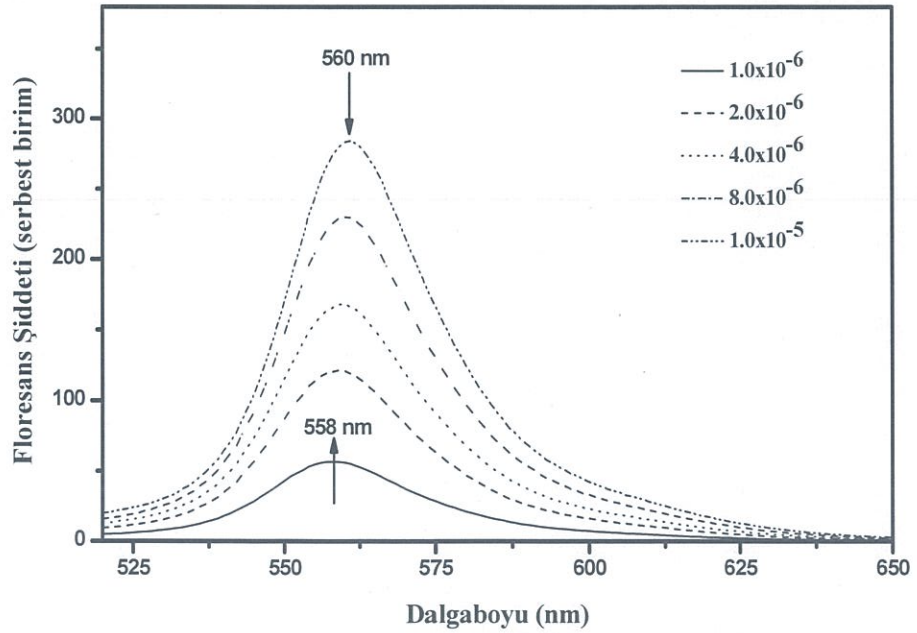
belirtmişlerdir. Bu sebeple sulu ortamda Rhodamin B bileşiğinin dimerizasyonunda etkin olan kuvvetlerin hem hidrojen bağları hemde hidrofobik güçler olduğu kabul edilmiştir (Valdes Agulera and Neckers1989). Bir diğer çalışmada ise PyB ve PyY bileşiklerinin koloidal SiO₂'li ortamda H agregat oluşturduğu belirlenmiş ve bu oluşumun dimerizasyon dengesi üzerine sıcaklığın etkisi incelenmiştir. Entalpi değişim değerleri PyB ve PyY bileşikleri için sırasıyla -4,10 ve -2,28 kkal/mol; entropi değerleri ise sırasıyla 12,16 kal/Kmol ve 15,48 kal/Kmol olarak hesaplanmıştır. Bu değerler dikkate alınarak PyB ve PyY bileşiklerinin koloidal SiO₂' li ortamda oluşturduğu H agregatta etkin olan kuvvetlerin hidrojen bağları ve hidrofobik güçler olduğu belirtilmiştir (Arık and Onganer 2003). Çizelge 4.3 ve 4.4 te verilen serbest gibbs enerjisi, entalpi ve entropi değerleri belirtilen literatür değerleri ile mukayese edildiğinde; PyB ve PyY bileşiklerinin polivinil sülfatlı ortamda oluşturduğu H agregatta etkili olan kuvvetlerin hidrojen bağları ve hidrofobik güçler olduğu söylenebilir.

H agregatların bazı çalışmalarda floresans özellik gösterdiği (Lin *et al.* 1992, Taguchi *et al.* 1994, Spano 2000) belirtilmesine rağmen genel olarak H agregatların floresans özelliğe sahip olmadığı bilinmektedir. Hem PyB hem de PyY bileşiğinin polivinil sülfatlı ortamda oluşturduğu H agregatın floresans özellik göstermediği floresans çalışmasıyla incelendi. Alınan floresans spektrumları dikkate alınarak oluşan H agregat yapıların floresans özelliğinin olmadığı söylenebilir. Çünkü her iki bileşiğin 20°C de farklı konsantrasyonlarda alınan absorpsiyon spektrumları (Şekil 4.3 ve 4.4) ile floresans spektrumları (Şekil 4.11 ve 4.12) kıyaslandığında konsantrasyon artışıyla dimerin (H agregat) absorpsiyon şiddeti artarken buna karşın floresans şiddetinde bir azalma olduğu görülmüştür. PyB ve PyY bileşiklerinin konsantrasyonlarının artışıyla dimer bandının şiddetinin artması ortamda ortamda H agregat formundaki moleküllerin sayısının arttığını gösterir. Genel olarak ortamda H agregat moleküllerinin artması mevcut türün floresans şiddetinde ve kuantum veriminde bir azalmaya neden olduğu bilinmektedir (Chibisov *et al.* 1999). Bu nedenle floresans spektrumlarında meydana gelen kuençleşmenin kuantum verimi üzerine etkisini incelemek için çalışılan konsantrasyon aralığında 20°C de PyB ve PyY bileşiklerinin farklı konsantrasyonları

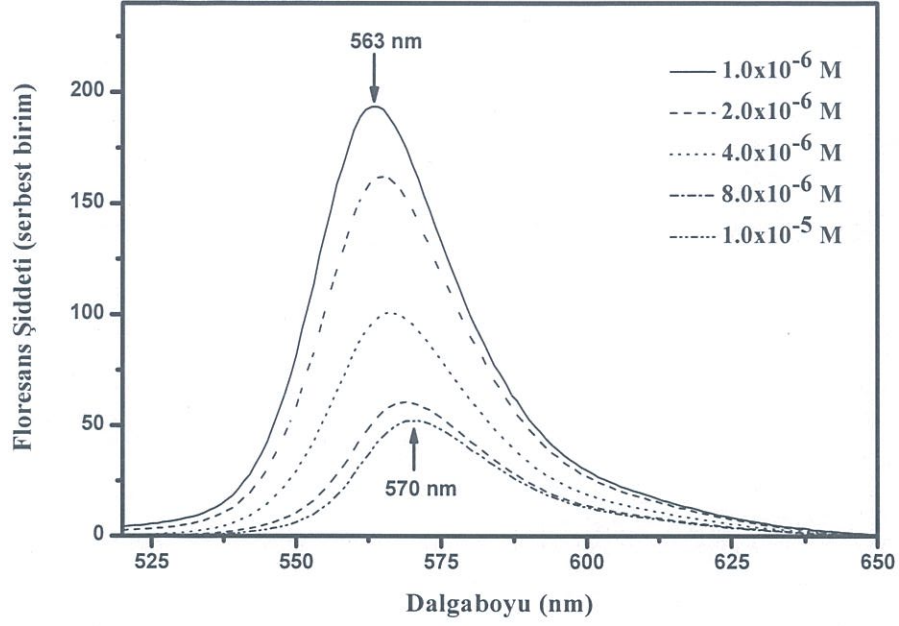
için Parker-Rees metoduna göre kuantum verimleri hesaplandı (Çizelge 4.6). Çizelge 4.6’da verilen değerlere göre H agregat miktarının artmasıyla her iki bileşiğin kuantum verimlerinde önemli miktarda azalma olduğu görülmüştür. H agregatın floresans özelliğe sahip olmaması ve mevcut türün kuantum veriminde azalmaya neden olması, eksiton teorisine göre Şekil 1.4 dikkate alınarak açıklanabilir. Oluşan H agregatın singlet uyarılmış hali Ψ_2 ve Ψ_1 dalga fonksiyonlarıyla temsil edilen iki farklı enerji seviyesinden oluşmaktadır. Singlet temel halden Ψ_1 enerji seviyesine olan elektronik geçişler kuantum mekaniksel olarak yasaklı olduğundan dolayı, absorpsiyon singlet temel halden Ψ_2 dalga fonksiyonu ile temsil edilen enerji seviyesine olacaktır. $\Psi_0 \rightarrow \Psi_1$ elektronik geçişlerin yasaklı olması durumu, Ψ_1 enerji seviyesine olan geçişlerde geçiş dipol momentlerindeki değişimin sıfıra eşit olmasından kaynaklanmaktadır. Ψ_0 ile Ψ_2 enerji seviyeleri arasında gerçekleşen elektronik geçişlerin sonucu olarak, H agregatın singlet temel haliyle daha yüksek enerjili uyarılmış hali arasındaki enerji farkının monomerin singlet temel hali ile singlet uyarılmış hali arasındaki enerji farkından daha büyük olması H agregatın absorpsiyon maksimumunun monomere göre daha kısa dalga boylu bölgeye kaymasına sebep olur. H agregatların karakteristik özelliklerinden olan bu durum hem PyB hem de PyY bileşiklerinde gözlenmiştir (Şekil 4.3 ve 4.4). Yüksek enerjili H agregat yapı enerjisinin bir kısmını relaksasyon prosesiyle kaybederek daha düşük enerjili seviyeye (Ψ_1) geçer. Bu seviyeden singlet temel hale olan elektronik geçişler kuantum mekaniksel olarak yasaklı olduğundan dolayı sistem ışımasız geçişle (iç dönüşüm gibi) singlet temel hale döner. Bu nedenle floresans olayındaki azalma, H agregat halin popülasyonunda gözlenen artışla ters orantılıdır. PyB ve PyY bileşikleri için hem saf su içerisinde hem de PVS’li ortamda alınan floresans spektrumları Şekil 4.9, 4.10, 4.11 ve 4.12’de verilmiştir.



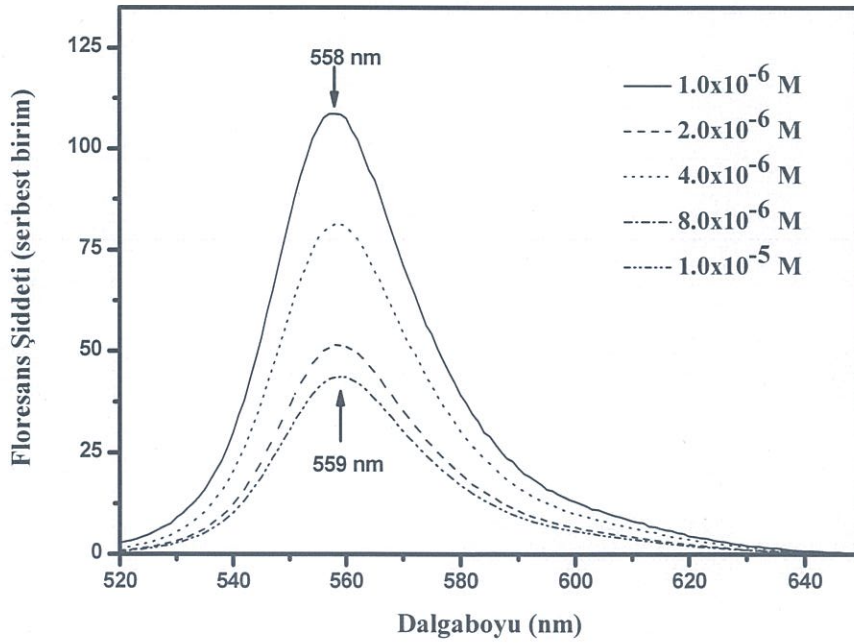
Şekil 4.9. 1.0×10^{-5} M PyB bileşiğinin saf su içerisinde alınan floresans spektrumları



Şekil 4.10. 1.0×10^{-5} M PyY bileşiğinin saf su içerisinde alınan floresans spektrumları



Şekil 4.11. 1.0×10^{-5} M PyB bileşiğinin 2.0×10^{-7} M PVS içerisinde alınan floresans spektrumları



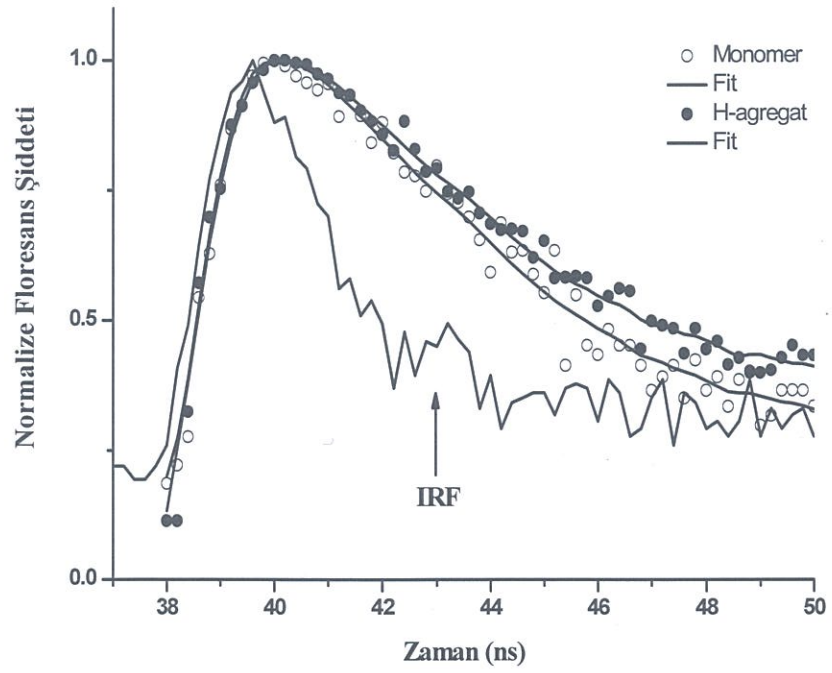
Şekil 4.12. 1.0×10^{-5} M PyY bileşiğinin 2.0×10^{-7} M PVS içerisinde alınan floresans spektrumları

Çizelge 4.6. 20°C de farklı konsantrasyonlarda PyB ve PyY bileşikleri için hesaplanan kuantum verimleri

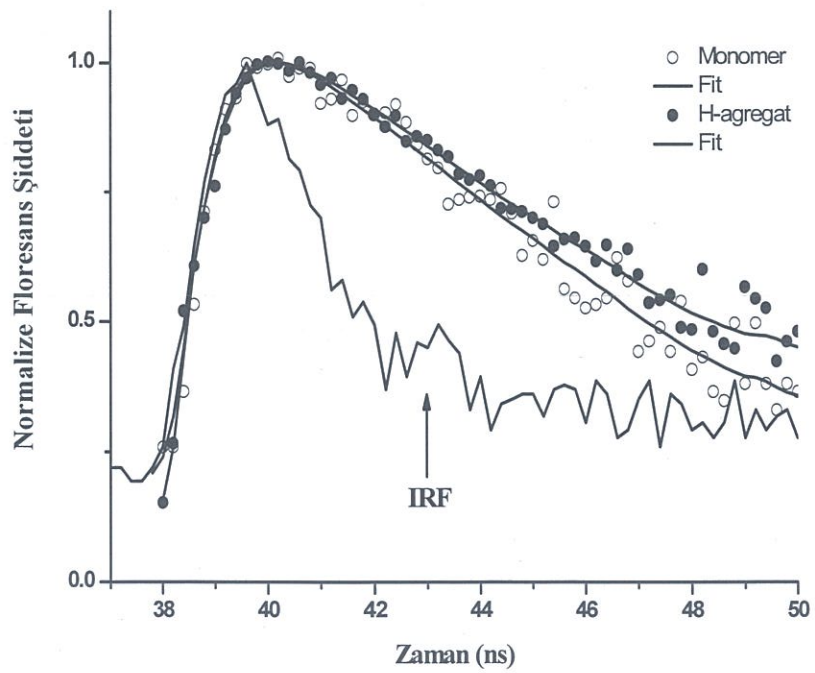
	[PyB],[PyY]	Φ_f
Pyronin B	1,0x10 ⁻⁶ M	0,33
	2,0x10 ⁻⁶ M	0,27
	4,0x10 ⁻⁶ M	0,12
	6,0x10 ⁻⁶ M	0,07
	8,0x10 ⁻⁶ M	0,06
	1,0x10 ⁻⁵ M	0,06
Pyronin Y	1,0x10 ⁻⁶ M	0,45
	2,0x10 ⁻⁶ M	0,38
	4,0x10 ⁻⁶ M	0,26
	6,0x10 ⁻⁶ M	0,15
	8,0x10 ⁻⁶ M	0,12
	1,0x10 ⁻⁵ M	0,12

PyB ve PyY bileşiklerinin floresans özelliklerini daha ileri boyutta incelemek amacıyla her iki bileşik için uyarma dalga boyu 500 nm’de zamana bağlı floresans durulma spektrumları alınmıştır. PyB ve PyY bileşiklerinin monomer ve H agregat formlarının olduğu konsantrasyonlarda alınan floresans durulma spektrumlarından (Şekil 4.13 ve 4.14) floresans ömür değerleri hesaplanmıştır.

PyB ve PyY bileşiklerinin polivinil sülfatlı ortamda monomerik ve H agregat formlarının olduğu sistemlerde hesaplanan floresans ömürleri Çizelge 4.7’de verilmiştir.



Şekil 4.13. PyB bileşiğinin monomer ve H agregat formunun zamana bağlı floresans durulma spektrumları



Şekil 4.14. PyY bileşiğinin monomer ve H agregat formunun zamana bağlı floresans durulma spektrumları

Çizelge 4.7. PyB ve PyY bileşiklerinin floresans ömür değerleri

Bileşik	Form	τ (ns)	X^2
PyB ($1,0 \times 10^{-6}$ M)	Monomer	1,44	0,7
PyB ($1,0 \times 10^{-5}$ M)	H agregat	1,24	0,8
PyY ($1,0 \times 10^{-6}$ M)	Monomer	1,87	0,9
PyY ($1,0 \times 10^{-5}$ M)	H agregat	1,60	0,7

Şekil 4.13 ve 14'de verilen spektrumlardan IRF ile gösterilen pik, kullanılan cihazın uyarma dalga boyunda vermiş olduğu cevabı göstermekte olup alınan floresans durulma spektrumlarının fit edilmesinde kullanılmaktadır.

PyB için Çizelge 4.7'de verilen değerler dikkate alındığında monomerik formun baskın olduğu durumda floresans ömür 1,44 ns olarak hesaplanırken ortamda H agregatın artması bu değerini 1,24 ns'ye düşmesine neden olmuştur. PyB'nin deiyonize saf su ortamında monomerik çözeltide floresans ömür 1,36 ns olarak hesaplanmıştır (Arık *et al.* 2009). Burada hesaplanan floresans ömür değerinin PyB bileşiği için polivinil sülfatlı ortamda hesaplanan floresans ömür değerine çok yakın olduğu görülmektedir.

PyY bileşiği için hesaplanan değerler dikkate alındığında, monomerik çözeltide floresans ömür değeri 1,87 ns olarak hesaplanırken konsantrasyon artışıyla ortamda H agregat yapının oluşması bu değeri 1,60 ns'ye düşürmüştür. PyY'nin deiyonize saf su ortamında monomerik çözeltide floresans ömür 1,90 ns olarak hesaplanmıştır (Arık *et al.* 2009). Burada hesaplanan floresans ömür değerinin PyB bileşiği için polivinil sülfatlı ortamda hesaplanan floresans ömür değerine çok yakın olduğu görülmektedir. Kısaca, konsantrasyon artışıyla ortamda oluşan H agregat yapının PyB ve PyY bileşiklerinin floresans ömür değerlerini azalttığı belirlenmiştir.

5.SONUÇ

Ksanten türevi dye bileşikleri olan PyB ve PyY 'nin deiyonize saf su içerisinde herhangi bir agregat oluşumu gözlenmezken, polivinil sülfatlı ortamda H agregat oluşturduğu gözlenmiştir. PyB ve PyY bileşiklerinin polivinil sülfatlı ortamda, H agregatın gözlendiği konsantrasyon aralığında konsantrasyon artışıyla kuantum verimlerinde ve floresans şiddetlerinde önemli oranda bir azalma olduğu gözlenmiştir. Bu sonuçlar PyB ve PyY bileşiklerinin H agregat yapılarının incelenen şartlarda floresans özelliğe sahip olmadığını göstermektedir. Oluşan H agregatın floresans özelliğe sahip olmaması ve kuantum verimlerindeki azalma eksiton teorisiyle açıklanmıştır. Bu teoriye göre, agregatların singlet uyarılmış hali kuantum mekaniksel olarak iki farklı enerji seviyesinden oluşmuştur. H agregat bu enerji seviyelerinden daha yüksek enerjili hali temsil etmektedir. Bu enerji seviyesinden singlet temel hale olan elektronik geçişlerde, sistem enerjisinin bir kısmını relaksasyon prosesiyle kaybederek daha düşük enerjili seviyeye (Ψ_1) gelir. Bu enerji seviyesinden temel hale olan geçişler geçiş dipol moment vektörleri zıt yönlü olduklarından, yani geçiş dipol momentlerindeki değişim sifıra eşit olduğundan yasaklıdır. Bu durumda sistem ışımsız bir geçişle singlet temel hale döner. PyB ve PyY bileşiklerinin oluşturduğu H agregatın deneysel verilerinden, agregattaki monomer moleküllerinin geçiş dipol momentleri arasındaki açı (α) ve bu monomer molekülleri arasındaki mesafe (R) değerleri hesaplandı. Bu değerleri hesaplayabilmek için gerekli olan dimer ve monomerin osilatör güçleri absorpsiyon spektrumlarından belirlenmiştir. Hesaplanan bu değerler ışığında, α açısının H agregatın tipik özelliği olan $54,7^\circ$ den büyük olması durumu, PyB ve PyY bileşiklerinin oluşturduğu H agregatlar için de gözlenmiştir.

PyB ve PyY bileşiklerinin agregasyon dengesi üzerine sıcaklığın etkisinin tartışıldığı ve termodinamik fonksiyonlarla dengenin yorumlandığı bazı çalışmalar dikkate alınarak gerekli yorumlar yapılmıştır. Polivinil sülfatlı ortamda PyB ve PyY bileşiklerinin oluşturduğu H agregat için hesaplanan entalpi değişim değerlerinin -1kkal/mol 'ün altında olması bu agregasyonda etkin olan kuvvetlerin hidrojen bağları ve hidrofobik güçler olduğu belirtilmiştir. Ortamda H agregatın oluşması PyB ve PyY bileşiklerinin

kuantum verimlerinde önemli bir azalmaya neden olmuştur. Ayrıca her iki bileşiğin floresans özelliklerini daha ileri boyutta incelemek amacıyla, floresans durulma spektrumları alınarak floresans ömür değerleri hesaplanmış ve H agregat yapının ortamda oluşması floresans ömür değerini azalttığı gözlenmiştir. H agregat yapının floresans ömür değerini azaltması H agregatların floresans özelliğinin olmadığını göstermiştir. Bu sonuçlar ışığında lazer ve fotoğraf endüstri uygulamaları için PyB ve PyY bileşiklerinin polivinil sülfatlı ortamdaki agregasyon ve deagregasyon dengesinin belirlenmesinin önemli olduğu düşünülmektedir.

KAYNAKLAR

- Acemioğlu, B., **2000**. Ksanten türevlerinden Pyronin B ve Floresin Bileşiklerinin Çeşitli Çözücü Ortamlarındaki Fotofiziksel Özellikleri. Doktora Tezi, Atatürk Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Andrade, S.M., Costa, S.M.B., **2002**. Aggregation Kinetics of Meso-tetrakis (4-sulfonatophenyl) Porphine in the Presence of Proteins: Temperature and Ionic Strength Effects. *Journal of Fluorescence*, 12, (1), 77-82.
- Antonov, L., Gergov, G., Petrov, V., Kubista, M., Nygren, J., **1999**. UV-Vis spectroscopic and chemometric study on the aggregation of ionic dyes in water. *Talanta*, 49, 99-106.
- Arik, M., Meral, K., Onganer, Y., **2009**. Effect of surfactants on the aggregation of pyronin B and pyronin Y in aqueous solution. *Journal of Luminescence*, 129, 599-604.
- Arik, M., Onganer, Y., **2003**. Molecular excitons of Pyronin B and Pyronin Y in colloidal silica suspension. *Chemical Physics Letters*, 375, 126-133.
- Barazzouk, S., Lee, H., Hotchandani, S., Kamat, P.V., **2000**. Photosensitization Aspect of Pinacyanol H-aggregates. Charge Injection from Singlet and Triplet Excited States into SnO₂ Nanocrystallites. *J. Physics. Chem.*, 104, 3616-3623.
- Chibisov, A.K., Görner, H., Slavnova, T.D., **2004**. Kinetics of salt-induced J-aggregation of an anionic thiocarbocyanine dye in aqueous solution. *Chemical Physics Letters*, 390, 240-245.
- Chibisov, A.K., Prokhorenko, V.I., Görner, H., **1999**. Effects of surfactants on the aggregation behaviour of thiocarbocyanine dyes. *Chemical Physics*, 250, 47-60.
- Dakkiky, M., Nemcova, I., **2000**. Aggregation of o,o'-Dihydroxy azo Dyes III. Effect of nitrophenylazo-4-[3-methyl-1-(4''-sulfoo-phenyl)-5-pyrazolone]. *Dyes and Pigments*, 44, 181-193.
- Dautel, O.J., Wantz, G., Almairac, R., Flot, D., Hirsch, L., Lere-Porte, J., Parneix, J., Serein-Spirau, F., Vignau, L., Moreau, J.E., **2006**. Nanostructuring of Phenylenevinylene diimide-Bridged Silsesquioxane: From Electroluminescent Molecular J-Aggregates to Photoresponsive Polymeric H-Aggregates. *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (14), 4892-4901.
- Egawa, Y., Hayashida, R., Anzai, J., **2007**. Ph-Induced Interconversion between J-Aggregates and H-Aggregates of 5, 10, 15, 20-Tetrakis(4-sulfonatophenyl) porphyrin in Polyelectrolyte Multilayer Films. *Langmuir*, 23 (26), 13146-13150.
- Eichwurz, I., Stiel, H., Röder, B., **2000**. Photophysical studies of the pheophorbide a dimer. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 54, 194-200.
- Hornig, M.L., Quitevis, E.L., **1993**. Excited-State Dynamics of Polymer-Bound J-Aggregates. *J. Physics. Chem.*, 97, 12408-12415.
- Kasha, M., **1963**. Energy Transfer Mechanism and the Molecular Exciton Model for Molecular Aggregates. *Radiation Research*, 20, 55-71.
- Lin, C.T., Mahloudji, A.M., Hsiao, M.W., **1992**. Molecular aggregation of rhodamin 6G probed by optical and electrochemical techniques. *Chemical Physics Letter*, 60115-28-62.

- Losytsky, M.Y., Lukashov, S.S., Yarmoluk, S.M., **2002**. Davydov Splitting in Spectra of Cyanine Dye J-Aggregates, Formed on the Polynucleotides. *Journal of Fluorescence*, 12.1
- Meral, K., **2004**. PyB ve Pyronin Y'nin Polisitren Sülfonatlı Ortamda Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Atatürk Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Meral, K., **2009**. Pyronin Bileşiklerinin Film Yapılarının Oluşturulması ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Atatürk Üni., Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum.
- Mirenda, M., Dicelio, L.E., Roman, E.S., **2008**. Effect of Molecular Interaction on the Photochemistry of Rose Bengal in Polyelectrolyte Solutions and Self-Assembled Thin Films. *J. Phys. Chem., B*, 15.000
- Monahan, A.R., Blossey, D.F., **1970**. The Aggregation of Arylazonophthols. I. Dimerization of Bonadur Red in Aqueous and Methanolic System. *J. Phys. Chem.* 74,23.
- Obermueller, B.G., Bojarski, C., **1977**. Electronic Absorption and Dimeric Properties of Rhodamins in Solution. *Acta Physica Polonica*, A52(3), 431-445.
- Onganer, Y., Quitevis, E.L., **1992**. Effect of Solvent on nonradiative processes in xanthene dyes in alcohols and alcohol-water mixture. *J. Phys. Chem.*, 96 (20), 7996-8002.
- Pyratout, C., Donath, E., Daehe, L., **2001**. Electrostatic interactions of cationic dyes with negatively charged polyelectrolytes in aqueous solution. *J. Phys. Chem.*, 70 (6), 1695-1701.
- Reid, P.J., Higgins, D.A., Barbara, P.F., **1996**. Environment-Dependent Photophysics of Polymer-Bound J aggregates Determined by Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy and Time-Resolved Near-Field Scanning Optical Microscopy. *J. Phys. Chem.*, 100, 3892-3899.
- Reija, B., Soufi, W.A., Novo, M., Tato, J.V., **2005**. Specific Interactions in the Inclusion Complexes of Pyronin Y and B with β -Cyclodextrin. *J. Phys. Chem.*, 109, 1364-1370.
- Rohatgi, K.K., Singhal, G.S., **1966**. Nature of bonding in Dye Aggregates. *J. Phys. Chem.*, 70 (6), 1695-1701.
- Sarkar, M., Poddar, S., **2000**. Studies on the interaction of Surfactants with Cationic Dye by Absorption Spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 221,181-185.
- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., **1992**. Principles of Instrumental Analysis. Saunders College Publishing, Fort Worth.
- Song, Y., Chen, Y., Liu, Y., **2005**. Switchable fluorescence behaviours of pyronin Y at different pH values upon complexation with biquinolno-bridged bis(β -cyclodextrin). *Journal of Photo Chemistry and Photobiology A: Chemistry*, 173, 328-333.
- Strugonova, I. **2000**. Dynamics of Formation of 1,1'-Diethyl-2,2'-Cyanine Iodide J-Aggregates in Solution. *J. Phys. Chem.*, 104, 9670-9674.
- Valdes-Aguilera, O., Neckers, D.C., **1988**. Rose Bengal Ethyl Ester Aggregation in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem.*, 92, 4286-4289.

ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında Erzurum'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Erzurum'da tamamladı. 1997 yılında girdiği Atatürk Üniversitesi Kazım Karabekir Eğitim Fakültesi'nden 2001'de mezun oldu.

2002 yılında sınıf öğretmeni olarak atanmış olup, halen Halitpaşa İlköğretim okulunda sınıf öğretmeni olarak çalışmaktadır.