

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**PORFİRİNE BAĞLANAN BORDİPİROMETEN (BODİPY) BİLEŞİĞİNİN
DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERE ETKİSİ**

Yusuf TUTEL

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

**ANKARA
2013**

Her hakkı saklıdır

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

PORFİRİNE BAĞLANAN BORDİPIROMETEN (BODİPY) BİLEŞİĞİNİN DOĞRUSAL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERE ETKİSİ

Yusuf TUTEL

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ELMALI

Bu tez çalışmasında, porfirine farklı sayılarda BODİPY bağlanması ile oluşan yeni porfirin-BODİPY bileşiklerinin floresans ve doğrusal olmayan optik özellikleri ile elektron transfer mekanizmaları pompa-gözlem spektroskopi yöntemiyle araştırıldı. Porphirin molekülüne bağlanan farklı sayılardaki BODİPY gruplarının, porfirin halkasının elektronik enerji seviyelerine olan etkisi incelendi.

Bu tez kapsamında incelenen porfirin-BODİPY bileşikleri Ankara Üniversitesi Kimya Bölümünde sentezlenmiştir. Sentezlenen porfirin-BODİPY bileşiklerinin doğrusal soğurmaları ve floresans spektrumları alınmıştır. BODİPY bileşiğinden porfirine bir enerji aktarım olduğu için BODİPY bileşiğinin floresansının sönmüldüğü görülmüştür. Bu enerji transferinin daha iyi anlaşılması için femto saniye atmalı lazer kullanılarak pompa-gözlem spektroskopi deneyleri yapılmıştır. Porphirin-BODİPY bileşikleri için 525 nm pompa dalga boyu ile yapılan deneylerde 528 nm civarında negatif sinyal görülmüştür. Bu sinyal zamanla azalıp yok olurken, porfirinin doğrusal olmayan soğurma sinyalleri ortaya çıkmıştır. Bu durum BODİPY'den porfirine bir enerji transferinin var olduğunu kanıtlamıştır. Porphirine bağlanan BODİPY sayısının artmasıyla negatif sinyal şiddetinin artırdığı görülmüştür. Ayrıca enerji transferinin çok hızlı bir şekilde (yaklaşık 3,5 ps) gerçekleştiği görülmüştür. Diğer taraftan enerji transferi sonucunda porfirinin singlet (S_1) enerji seviyesinden elektronların sistemler arası geçiş (Intersystem Crossing, ISC) ile triplet (T_1) enerji seviyesine geçtiği 420 nm civarında gözlemlenen doğrusal olmayan soğurma sinyali olarak gözlemlenmiştir. Bu sinyalin uzun ömürlü (3 ns'den büyük) olması da triplet enerji seviyesine geçişin var olduğunu işaret etmektedir.

Haziran 2013, 55 sayfa

Anahtar Kelimeler: Porphirin-BODİPY, Doğrusal Olmayan Optik, Pompa-Gözlem Spektroskopisi, Ultra Hızlı Spektroskopisi

ABSTRACT

Master Thesis

NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF BODIPY-PORPHYRIN COMPOUNDS

Yusuf TUTEL

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics Engineering

Supervisor: Prof.Dr. Ayhan ELMALI

In this thesis, nonlinear optical properties and electron transfer mechanisms of new BODIPY-porphyrin compounds containing different numbers of BODIPY were investigated by using pump-probe spectroscopy. The effects of the numbers of BODIPY groups attached to porphyrins on the electronic energy levels of porphyrin ring were investigated.

BODIPY-porphyrin compounds were synthesized in Ankara University Chemistry Department by Prof. Dr. Mustafa Hayvalı's group. Linear absorption and emission spectrum revealed that BODIPY emission were quenched due to the energy transfer from BODIPY to porphyrin moiety. Femto second pump-probe spectroscopy measurements were used to understand energy transfer better. BODIPY-porphyrin compounds were pumped with 525 nanometer excitation to excite BODIPY moiety. A negative absorption (bleach) signal was observed at near 528 nm for all compounds. When the bleach signal is decreased with time, nonlinear absorption signals of porphyrin are emerged. This is evidence of energy transfer from BODIPY moiety to porphyrin moiety. The intensity of bleach signal at near 528 nm were increased with increasing number of BODIPY connected to porphyrin molecule. Pump-probe spectroscopy experiments showed that BODIPY to porphyrin energy transfer is very fast (about 3,5 ps). Moreover, as a result of energy transfer, electrons were crossed to triplet energy levels (T_1) of porphyrin from singlet energy level (S_1) of porphyrin via intersystem crossing (ICT) and that was observed with nonlinear absorption signal at around 420 nm. Long lifetime (> 3 ns) of this signal was the indication of the ISC crossing to triplet energy level.

June 2013, 55 pages

Key Words: Porphyrin-BODIPY, Nonlinear Optic, Pump-Probe Spectroscopy, Ultrafast Spectroscopy

TEŞEKKÜR

Çalışmalarında beni yönlendiren, tecrübelerini ve bilgi birikimini benimle paylaşan ve desteğini her zaman hissettiğim değerli danışman hocam Prof. Dr. Ayhan ELMALI'ya (Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı), çalışmalarım sırasında her zaman bilgi ve tecrübesi ile bana yol gösteren, ihtiyacım olduğunda yardımlarını benden esirgemeyen değerli hocam Doç. Dr. Gül YAĞLIOĞLU'na (Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı), tez çalışmalarında incelediğim örnekleri sentezleyen ve kimyasal alanlardaki sorularıma bıkmadan cevap veren Sayın Prof. Dr. Mustafa HAYVALI'ya (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı), tez çalışmalarında bana yardımcı olan ve her konuda desteğini esirgemeyen değerli doktora öğrencisi arkadaşım Betül KÜÇÜKÖZ'e (Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı), yüksek lisansa başladığım ilk andan itibaren beni yalnız bırakmayan değerli çalışma arkadaşım Elif AKHÜSEYİN'e (Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı) ve Ankara Üniversitesi Optik Malzemeler Araştırma Grubu'ndaki tüm arkadaşlarım ile bu tez çalışmasının tamamlanmasındaki en büyük katkıya sahip değerli anne ve babama desteklerini esirgemedikleri için teşekkür ederim.

Yusuf TUTEL

ANKARA, Haziran 2013

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	3
2.1 Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik	3
2.2 Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Soğurma	4
2.2.1 Doğrusal soğurma	4
2.2.2 Doğrusal olmayan soğurma.....	5
2.2.2.1 Uyarılmış durum soğurması.....	6
2.2.2.2 Doyurulabilir soğurma	6
2.2 Uyarılmış Durumların Sonlanması	7
2.3.1 Floresans	8
2.3.2 Fosforesans	8
2.4 Enerji Transfer Mekanizmaları	9
2.4.1 Dexter enerji transferi	9
2.4.2 Förster (Floresans) rezonans enerji transferi (FRET)	10
2.5 BODİPY Bileşiği.....	13
2.6 Porfirinler	14
2.7 Porfirin-BODİPY Bileşikleri.....	16
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	18

3.1 Porfirin-BODİPY Bileşiklerinin ve Kontrol Örneklerinin Kimyasal Yapıları	18
3.2 Bileşiklerin Soğurma Spektrumlarının Ölçülmesi	21
3.3 Bileşiklerin Floresans Spektrumlarının Ölçülmesi	22
3.4 Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerin Belirlenmesi	23
3.4.1 Pompa-gözlem spektroskopisi (Ultra hızlı spektroskopi).....	23
3.4.1.1 Bileşiklerdeki elektronların uyarılmış seviyede kalma ömürlerinin belirlenmesi	25
3.4.2 Deney düzeneğinde kullanılan malzemeler	26
3.4.2.1 Lazer sistemi	26
3.4.2.2 Soğurucu filtre	26
3.4.2.3 Manyetik karıştırıcı	27
3.4.2.4 Güç / enerji metre.....	27
3.4.2.5 Pompa-gözlem spektroskopisi deneyinin sonuçlarının değerlendirilmesi	28
4. BULGULAR	29
4.1 Bileşiklerin Doğrusal Soğurma Spektrumları	29
4.1.1 Porfirin-BODİPY bileşiklerinin doğrusal soğurma spektrumları	29
4.1.2 Kontrol bileşiklerinin doğrusal soğurma spektrumları	30
4.2 Bileşiklerin Floresans Spektrumları.....	30
4.2.1 Porfirin-BODİPY bileşiklerinin floresans spektrumları.....	30
4.2.2 Kontrol bileşiklerinin floresans spektrumları	33
4.3 Porfirin-BODİPY Bileşiklerinin Soğurma ve Floresans Spektrumlarının Birlikte İncelenmesi	34
4.4 Bileşiklerin Pompa-Gözlem Deneyi Sonuçları.....	36
4.4.1 Porfirin-BODİPY bileşiklerinin pompa-gözlem deney sonuçları.....	36
4.4.2 Kontrol bileşiklerinin pompa-gözlem deney sonuçları.....	42

5. TARTIŞMA VE SONUÇ.....	46
5.1 Soğurma Spektrumlarının Yorumlanması.....	46
5.2 Floresans Spektrumlarının Yorumlanması.....	47
5.3 Pompa-Gözlem Spektroskopi Deney Sonuçlarının Yorumlanması	48
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ.....	55

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

3D	Üç boyutlu
$\chi^{(1)}$	Doğrusal elektriksel alınganlık
$\chi^{(2)}$	İkinci dereceden doğrusal olmayan elektriksel alınganlık
$\chi^{(3)}$	Üçüncü dereceden doğrusal olmayan elektriksel alınganlık
β	İki foton soğurma katsayısı
σ	Soğurma tesir kesiti
α_0	Doğrusal soğurma katsayısı
λ	Dalga boyu
ω_0	Odaktaki ışın yarıçapı
BODİPY	Bor Dipirometen
c	Işık hızı
fs	Femto saniye
HOMO	Temel enerji seviyesi ise dolu olan moleküler orbitallerin en yükseği
I	Işık şiddeti
I_0	Odaktaki şiddet
IC	İç dönüşüm
ISC	Sistemler arası dönüşüm
kHz	KiloHertz
LUMO	Üst enerji seviyesi boş olan moleküler orbitallerin en düşüğü
M	Molar
n	Kırılma indisi
ns	nano saniye
ps	piko saniye
THF	Tetrahydrofuran
TPA	İki foton soğurması

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Işığın madde içerisinden geçerken doğrusal soğurulması	5
Şekil 2.2 Jablonski diyagramı	8
Şekil 2.3 Dexter enerji transferinin şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.4 Verici molekül floresansı ile alıcı molekül soğurmasının üst üste gelmesi.....	11
Şekil 2.5 FRET olayının Jablonski diyagramı	12
Şekil 2.6 FRET olayının şematik gösterimi	12
Şekil 2.7 BODİPY bileşiği ve numaralandırma sistemi	13
Şekil 2.8 a. Pirol halkası, b. Porphirin halka sistemi	15
Şekil 2.9 Metal porfirinin tipik bir doğrusal soğurma spektrumu.....	16
Şekil 3.1 Soğurma spektrometresi (Shimadzu UV-1800).....	21
Şekil 3.2 Floresans spektrometresinin temel tasarımı.....	22
Şekil 3.3 Floresans spektrometresi (Perkin Elmer LS50B)	23
Şekil 3.4 Pompa-gözlem spektroskopisi deney düzeneğinin basit şematik gösterimi	24
Şekil 3.5 Pompa-gözlem spektroskopi deney düzeneği (Küçüköz 2012).....	26
Şekil 3.6 Newport Model 1918-C güç/enerji metre	27
Şekil 3.7 Surface Xplorer programının ekran görüntüsü	28
Şekil 4.1 3CH₃BP , 2CH₃2BP ve CH₃3BP bileşiklerinin THF çözücüsündeki normalize edilmiş doğrusal soğurma spektrumları	29
Şekil 4.2 OHBOD ve 4CH₃TPP bileşiklerinin THF çözücüsündeki normalize edilmiş doğrusal soğurma spektrumları	30
Şekil 4.3 3CH₃BP bileşiğinin THF çözücüsündeki floresans spektrumu.....	31
Şekil 4.4 2CH₃2BP bileşiğinin THF çözücüsündeki floresans spektrumu	31
Şekil 4.5 CH₃3BP bileşiğinin THF çözücüsündeki floresans spektrumu.....	32
Şekil 4.6 3CH₃BP bileşiğinin THF çözücüsündeki 485 nm ve 523 nm uyarma ile elde edilen floresans spektrumu	32
Şekil 4.7 4CH₃TPP bileşiğinin THF çözücüsündeki floresans spektrumu	33
Şekil 4.8 OHBOD bileşiğinin THF çözücüsünde %1 zayıflatıcı kullanılarak alınan floresans spektrumu	34
Şekil 4.9 3CH₃BP bileşiğinin soğurma ve 523 nm dalga boylu ışık ile uyarılma floresans spektrumu	35

Şekil 4.10 2CH₃BP bileşiğinin soğurma ve 524 nm dalga boylu ışık ile uyarılma floresans spektrumu	35
Şekil 4.11 CH₃3BP bileşiğinin soğurma ve 524 nm dalga boylu ışık ile uyarılma floresans spektrumu	36
Şekil 4.12 3CH₃BP bileşiği için 400 nm dalga boylu pompa ışınında 3D diyagramı	37
Şekil 4.13 3CH₃BP bileşiği için 525 nm dalga boylu pompa ışınında 3D diyagramı	37
Şekil 4.14 2CH₃2BP bileşiği için 400 nm dalga boylu pompa ışınında 3D diyagramı ..	38
Şekil 4.15 2CH₃2BP bileşiği için 525 nm dalga boylu pompa ışınında 3D diyagramı ..	38
Şekil 4.16 CH₃3BP bileşiği için 400 nm dalga boylu pompa ışınında 3D diyagramı	39
Şekil 4.17 CH₃3BP bileşiği için 525 nm dalga boylu pompa ışınında 3D diyagramı	39
Şekil 4.18 3CH₃BP bileşiğinin 525 nm pompa dalga boyunda farklı zaman gecikmeleri için dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği	40
Şekil 4.19 2CH₃2BP bileşiğinin 525 nm pompa dalga boyunda farklı zaman gecikmeleri için dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği	41
Şekil 4.20 CH₃3BP bileşiğinin 525 nm pompa dalga boyunda farklı zaman gecikmeleri için dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği	41
Şekil 4.21 528 nm civarındaki negatif sinyaller için normalize doğrusal olmayan soğurmaların zamana bağlı değişimi	42
Şekil 4.22 OHBOD bileşiği için 520 nm dalga boylu pompa ışınında 3D diyagramı ...	43
Şekil 4.23 4CH₃TPP bileşiği için 400 nm dalga boylu pompa ışınında 3D diyagramı .	43
Şekil 4.24 4CH₃TPP bileşiği için 520 nm dalga boylu pompa ışınında 3D diyagramı .	44
Şekil 4.25 4CH₃TPP bileşiğinin 520 nm pompa dalga boyunda farklı zaman gecikmeleri için dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği	44
Şekil 4.26 OHBOD bileşiğinin 520 nm pompa dalga boyunda farklı zaman gecikmeleri için dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği	45
Şekil 5.1 OHBOD bileşiğinin enerji diyagramı	49
Şekil 5.2 4CH₃TPP bileşiğinin 400 nm pompa ışını ile uyarılması ile elde edilen enerji diyagramı	50
Şekil 5.3 Porfirin-BODİPY bileşiklerindeki enerji transferi diyagramı	51

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 BODİPY bağlı porfirin bileşiklerinin kimyasal yapıları.....	18
Çizelge 3.1 BODİPY bağlı porfirin bileşiklerinin kimyasal yapıları (devam)	19
Çizelge 3.2 Kontrol bileşiklerinin kimyasal yapıları	20

1. GİRİŞ

Işık, günümüz teknolojisi için en önemli kaynaklardan biridir. Işığı kullanan fotonik bilimi teknolojinin en önemli alanlarından birisi haline gelmiştir. Optik bilgisayarlar, optik sensörler, optik anahtarlama, optik haberleşme vs. optiğin uygulama alanlarına örnek olarak verilebilir. Bu uygulama alanlarından bazıları doğrusal optiği temel alırken bazıları ise doğrusal olmayan optik prensiplere göre çalışır. Doğrusal olmayan optik, malzemelerin yüksek şiddetteki lazer ışığı ile etkileşimini inceleyen bir bilim dalıdır. Doğrusal olmayan optik olayları incelemek için temel yapıtaşı olan lazer Mainman tarafından 1960 yılında keşfedilmiştir (Boyd 1992) ve bu keşifle birlikte doğrusal olmayan optiğin gelişimi başlamıştır. Son yıllarda iyi doğrusal olmayan optik malzemelerin geliştirilmesi çok güncel bir konudur.

Malzemeler gelen yüksek şiddetteki lazer ışını ile uyarıldıklarında elektronlar üst enerji seviyelerine çıkarlar ve malzeme uyarılmış duruma geçmiş olur. Eğer elektronların bu üst enerji seviyelerinde kalma süreleri gelen lazer ışığının atma süresinden uzun ise gelen ikinci lazer ışını malzemenin daha üst seviyelere uyarılarak soğurma yapmasına neden olur. Bu olay uyarılmış durum soğurması olarak adlandırılır. Bu olay malzemelerin enerji seviyelerine ve elektronların bu seviyelerde kalma sürelerine bağlı olarak değişir. Enerji seviyelerinde elektronların kalma sürelerinin öğrenilebilmesi için kullanılan yöntem ultra hızlı pompa-gözlem spektroskopi tekniğidir.

Doğrusal olmayan optiğin ilk yıllarında inorganik malzemeler daha çok araştırılmaktaydı. İnorganik malzemelerden kuartz, lityum niyobat, kadmiyum sülfid, kadmiyum selenid ve kadmiyum germanyum arsenid gibi malzemeler araştırılmıştır (Senge vd. 2007). Son yıllarda ise organik malzemelere ilgi duyulmaya başlanmıştır. Özellikle porfirin ve BODİPY gibi organik bileşiklerin doğrusal olmayan optik olaylara verdiği tepkiler güncel olarak araştırılmaktadır.

Dipirometen bileşiklerinin BF_2 kompleksleri BODİPY olarak ifade edilir. BODİPY(bordipirometen) bileşikleri ilk kez 1968 yılında Alfred Treibs ve Franz

Heinrich Kreuzer tarafından sentezlenmiştir. BODİPY bileşiklerı güçlü UV soğurmasına sahiptirler, yüksek kuantum verimleriyle oldukça keskin floresans yaparlar. Molekül yapılarındaki bazı değışiklikler veya pH değışimi ile bu organik moleküllerin floresans özellikleri değıştirilebilir (Killoran vd. 2008). Porfirinler, yüksek soğurma katsayısına sahip renkli maddelerdir (Kadish vd. 2000). Porfirinler, yapılarında içerdikleri çift bağlardan dolayı 420 nm civarında Soret bandı diye tanımlanan soğurma bandı oluştururlar (Kadish vd. 2000). Porfirinler özellikle ışık toplayıcı anten olarak çeşitli sistemlerde görev alırlar (Sugimoto vd. 2011).

Porfirinlere çeşitli kimyasal bağlar yardımıyla BODİPY bileşiklerinin bağlanmasıyla porfirin-BODİPY bileşiklerı elde edilir. Porfirinler, doğal fotosentetik moleküllere görünür bölgedeki ışığı soğurma açısından benzerlik gösterir ve bu sebeple enerji yakalayıcı anten ya da elektron-verici birimler olarak son yıllarda kullanılmaktadır (Maligaspe vd. 2010). Porfirinler mavi ışığı kuvvetli, ancak yeşil renkli ışığı çok zayıf olarak soğururken BODİPY bileşiklerı yeşil ışığı kuvvetli şekilde soğurur. Bu sebeple porfirinlere BODİPY bileşiklerı bağlanarak ışık toplayıcı anten özelliklerı artırılır. Bu özelliklerı ile porfirin-BODİPY bileşiklerı boya ile duyarlaştırılmış güneş pili yapımında kullanılır (Lee vd. 2010).

Bu tez çalışmasında, porfirin ana iskelet yapısına farklı sayılarda BODİPY bağlanması ile oluşan yeni porfirin-BODİPY bileşiklerının floresans ve doğrusal olmayan optik özelliklerı ile elektron transfer mekanizmaları araştırılacaktır. Porfirin molekülüne yan grup olarak bağlanan farklı sayılardaki BODİPY gruplarının, porfirin halkasının elektronik enerji seviyelerine olan etkisi araştırılacaktır. Bununla birlikte porfirinler gibi yüksek soğurma katsayısına sahip olan BODİPY yan grubuna ise porfirin halkasının etkisi ile bu grubun doğrusal ve doğrusal olmayan optik özelliklerının nasıl etkileneceğı incelenecektir. Bu çalışmada, femto saniye lazer sistemi ve pompa-gözlem tekniğı kullanılarak porfirin-BODİPY bileşiminin doğrusal olmayan optik özelliklere katkısı incelenecektir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik

Optik; ışığın ilerlemesini, özelliklerini ve madde ile etkileşmesini inceleyen bir bilim dalıdır. Düşük şiddet bölgelerinde ışığın madde ile etkileşmesini inceleyen bilime doğrusal optik adı verilir. Doğrusal optikte yansıma, kırılma ve soğurma gibi özellikler şiddete bağlı olarak değişmez.

Basit bir ışık kaynağında elektrik kutuplanma vektörü $\vec{P}$, uygulanan optik dalganın elektrik alanı $\vec{E}$ ile doğrusal olarak değişmektedir.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2.1)$$

Burada ϵ_0 boş uzayın geçirgenliği, χ ortamın elektriksel alınganlığıdır ki buna doğrusal elektriksel alınganlık da denir. Bir ortama eş zamanlı olarak değişik frekanslarda çok sayıda tek dalga boylu kaynak geldiğini varsayarsak, yeni bir frekansta hiçbir aynı fazlı ışınım üretilmez. Aynı zamanda doğrusal optikte, malzemelerin optik özellikleri gelen ışık şiddetinden bağımsızdır.

Buna ek olarak ışık demeti soğurucu bir ortama girdiğinde ışığın şiddeti azalır. I ışık şiddeti, z ışığın malzeme içerisinde aldığı yol, α ortama özgü soğurma katsayısı olmak üzere ışık şiddetinin değişimi aşağıdaki denklem ile verilir:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I \quad (2.2)$$

Doğrusal olmayan optik (NLO), yüksek şiddetli lazer ışınlarının malzemeler ile etkileşmesini inceleyen bir bilim dalı olup, doğrusal optikte ışık şiddetinden bağımsız olan yansıma, kırılma, soğurma gibi optik özellikler artık ışık şiddetine bağımlı hale gelir.

Doğrusal olmayan optiğin temelleri 1960 senesinde Theodore Maiman tarafından lazerin icadıyla başlar (Boyd 1992). 1961’de ise atmalı bir lazer ışığı piezoelektrik

kristal bir örnek üzerine düşürüldüğünde, gönderilen ışının frekansının iki katında yeni bir ışın gözlemlenmiştir. Bu olaya ikinci harmonik üretimi denmektedir (Franken vd. 1961). Bu olayı optik toplam-frekans üretimi, fark-frekans üretimi, üçüncü harmonik üretimi olayları izlemiştir. Doğrusal olmayan optik için genel şekliyle kutuplanma vektörü,

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \left[\chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \right] \quad (2.3)$$

olarak gösterilir. Burada birinci terim doğrusal, ikinci ve üçüncü terimler ise sırasıyla ikinci ve üçüncü mertebeden doğrusal olmayan optik terimlerdir. Ayrıca, $\vec{P}$ elektriksel kutuplanma vektörü, ε_0 boş uzayın geçirgenliği, $\chi^{(1)}$ doğrusal elektriksel alınganlık, $\chi^{(2)}$ ikinci, $\chi^{(3)}$ üçüncü dereceden doğrusal olmayan elektriksel alınganlık ve $\vec{E}$ uygulanan optik dalgaının elektrik alanıdır.

Doğrusal olmayan optikte diğer bir olgu da kırılma indisinin şiddetle değişmesidir ($n = n(I)$). Merkezi simetrik veya izotropik bir ortam için kırılma indisi,

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.4)$$

şeklindeir. Burada n_0 şiddetten bağımsız doğrusal kırılma indisi, ikinci terim ise ışının şiddetiyle orantılı kırılma indisiir. Buradaki n_2 'ye doğrusal olmayan kırılma indisi denir.

2.2 Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Soğurma

2.2.1 Doğrusal soğurma

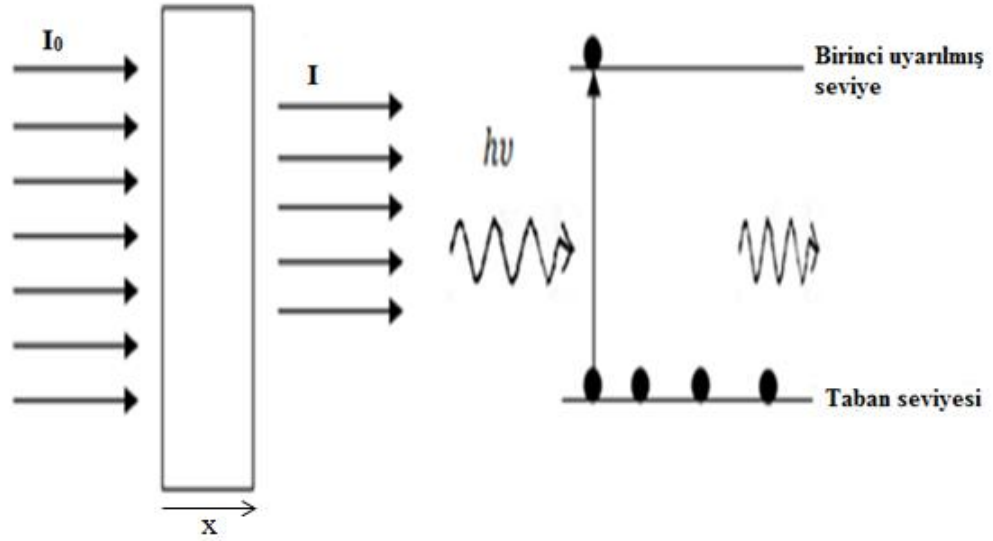
Malzemelerin karakterlerinin belirlenmesindeki en önemli parametrelerden biri de doğrusal soğurma katsayılarının belirlenmesidir. Ayrıca doğrusal soğurma katsayısının bilinmesi malzemelerin doğrusal olmayan soğurma özelliklerinin belirlenmesi için de önem teşkil eder.

Kalınlığı x olan saydam bir ortam üzerine taban seviyesindeki elektronları bir üst uyarılmış seviyeye çıkartabilecek enerjiye sahip bir ışık demeti gönderilirse, malzeme gelen ışığın belli bir kısmını soğurur. Bu olaya doğrusal soğurma adı verilir. Gelen ışın şiddeti çıkan ışın şiddetine göre daha büyüktür.

Şekil 2.1 de görüldüğü üzere malzeme gelen ışığın bir kısmını soğurur ve malzemedan çıkan ışık şiddeti azalmış olur. Doğrusal soğurma Beer Lambert Yasası ile açıklanır.

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.5)$$

Burada I_0 malzemeye gelen ışığın şiddeti, I malzemedan çıkan ışığın şiddeti, α doğrusal soğurma katsayısı ve x malzemenin kalınlığıdır. Bu yasa ışın şiddetinin değişmesinin ışığın malzeme içerisinde aldığı yola da bağlı olduğunu söyler. $I < I_0$ ve I_0 şiddeti çok yüksek olmadığından, sadece doğrusal soğurma gözlemlenir.



Şekil 2.1 Işığın madde içerisinden geçerken doğrusal soğurulması

2.2.2 Doğrusal olmayan soğurma

Doğrusal olmayan soğurma malzemenin üzerine yüksek şiddetlerde ışık düşmesi durumunda gözlenir. Yüksek şiddetteki ışın demetlerini elde etmek için lazerler kullanılır. Lazer ışınları, malzemelerin soğurma özelliklerini değiştirebilirler. Örneğin yüksek ışın şiddetine maruz kalan malzemedeki elektronlar, bir üst enerji seviyesine tek

foton yerine iki foton soğurarak çıkabilirler. Bu olaya iki foton soğurması adı verilir (Göppert 1931). Doğrusal olmayan soğurma ışığın şiddetine ve enerji yoğunluğuna bağlı olarak değişim gösterir. Artan ışın şiddetine bağlı olarak geçirgenliğin azalması iki veya daha fazla foton soğurması, serbest taşıyıcı soğurması veya uyarılmış durum soğurması olarak; geçirgenliğin artması ise doyurulabilir soğurma olarak adlandırılır.

Malzemelerin doğrusal olmayan soğurma davranışlarının doğrusal olmayan spektroskopi, optik sınırlama, optik anahtarlama, optik veri depolama ve foto dinamik tedavi gibi önemli uygulama alanları vardır.

2.2.2.1 Uyarılmış durum soğurması

Yarı iletkenler ve çok atomlu sistemlerde enerji seviyeleri bantlar halindedir. Gelen ışığın şiddeti doyum şiddetinden daha büyük olduğunda uyarılan seviye yavaş yavaş elektronlar tarafından doldurulmaya başlanır. Enerji seviyelerinin bantlar halinde olması durumunda, uyarılan elektronlar taban seviyesine düşmeden bant içerisindeki seviyelerden birbirleri arasında geçişler yapabilirler. Uyarılan seviyeden daha yukarıda yer alan seviyeler de olduğu için, elektronlar taban seviyesine inmeden tekrar foton soğurarak daha yukarıda yer alan bu seviyelere geçiş yapabilir. Bu olaya uyarılmış durum soğurması denir. Bu olay taban seviyesindeki elektronların sayısının önemli bir miktar azalması durumunda gözlemlenir (Sutherland vd. 2003).

2.2.2.2 Doyurulabilir soğurma

Yüksek şiddette ışık demetiyle uyarılan elektronlar bir üst enerji seviyesine geçiş yaparlar ve o seviyeyi doldurmaya başlarlar. Eğer gelen ışığın atma süresi uyarılmış elektronun taban seviyesine ya da başka bir alt seviyeye inme süresinden daha düşük ise ve aynı zamanda daha yüksek bir seviyeye geçiş yoksa elektronlar taban seviyesine inmeden yeni foton soğurarak hep uyarılmış seviyede kalırlar (Sutherland vd. 2003). Belli bir süre sonra artık taban seviyesinden uyarılmış seviyeye çıkabilecek elektron sayısı maksimuma ulaşır ve daha fazla elektron foton soğurması yapamaz. Bunun sonuca olarak sistem gelen ışığı daha fazla geçirmeye başlar. Bu olaya doyurulabilir soğurma adı verilir.

Bazı malzemeler ışık şiddetinin artması ile soğurma katsayılarının azalması özelliğine sahiptirler ve bu malzemelere doyurulabilir soğurucu malzemeler denir (Boyd vd. 1993). Şiddetli lazer ışığına maruz bırakılan malzemenin ölçülen soğurma katsayısının (α) gelen lazer ışığının şiddetine (I) bağılılığı;

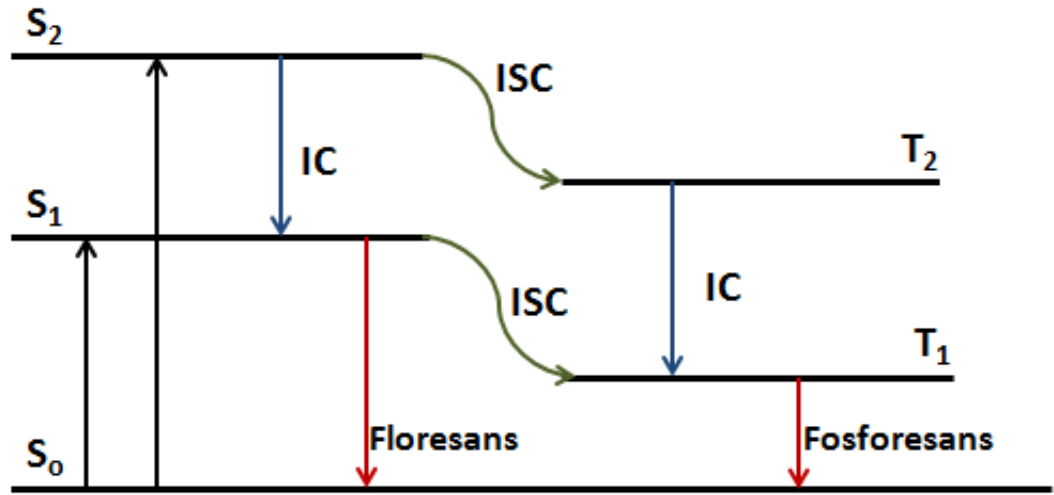
$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I}{I_s}} \quad (2.6)$$

eşitliği ile verilir. Burada α_0 doğrusal soğurma katsayısı ve I_s malzemenin doyuma ulaşma şiddeti şeklinde ifade edilir.

2.3 Uyarılmış Durumların Sonlanması

Uyarılmış bir atom ya da molekül kararsızdır ve fazla enerjisini geri vererek temel enerji seviyesine dönmek ister. Atom veya molekül gruplarının fazla enerjilerinin tamamını ya da bir kısmını ışıma yaparak verip temel hale dönmeleri olayına luminesans adı verilir. Genel olarak floresans ve fosforesans olarak adlandırılan iki çeşidi vardır. Uyarılmış durumların sonlanmasında ışıma yaparak bozunma dışında ışıma yapmadan bozunma olayı da gerçekleşebilir. Işımasız bozunmada ise fazla enerji moleküllerin titreşim, dönme ve ötelenmesi için kullanılır. Bu bozunma sonucu uyarma enerjisi ısıya dönüştürülür (Atkins vd. 1986).

Uyarılmış durumlar ve bunların sonlanması Jablonski diyagramı ile açıklanabilir (Şekil 2.2). S_0 taban seviyesi, S_1 ve S_2 singlet enerji seviyelerini, T_1 ve T_2 ise triplet enerji seviyelerini gösterir. Singlet seviyelerinin ya da triplet seviyelerinin kendi seviyeleri arasındaki elektron geçişlerine iç dönüşüm (internal conversion- IC) adı verilir. İç dönüşüm, bir molekülün ışıma yapmadan daha düşük bir elektronik enerji seviyesine geçmesi ile ilgili olayları anlatır. Singlet enerji seviyelerinden triplet enerji seviyelerine geçişe ise sistemler arası geçiş (intersystem crossing- ISC) denir. Bu olayda elektronun spini ters döner.



Şekil 2.2 Jablonski diyagramı

2.3.1 Floresans

Molekül bir foton soğurduğunda elektron daha yüksek enerji seviyesine çıkar ve uyarılmış duruma geçmiş olur. Uyarılmış durumdaki elektronlar kararsız ve ömürleri çok kısadır. Uyarılmış elektronun singlet enerji seviyesinden temel hale geçerken yaptığı ışıma floresans denir (Sarıkaya 2000). Floresans ışıma yayılan foton ile soğurulan foton arasında bir enerji farkı vardır. Bu enerji farkı, moleküllerin titreşimi ya da ısı olarak ortaya çıkar ve Stokes kayması olarak ifade edilir. Floresans ışıması, daima soğurulan fotonun enerjisinden daha düşüktür ve uyarıcı ışın kesildiği anda ışıma olayı da biter. Floresans ömrü nano saniye mertebelerindedir (Atkins vd. 1986).

2.3.2 Fosforesans

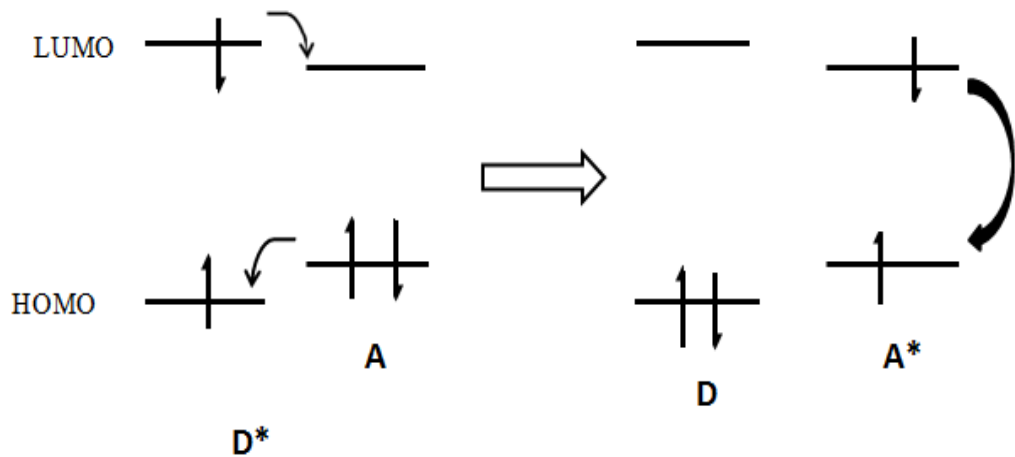
Singlet enerji seviyelerine çıkan elektronlar, sistemler arası geçiş yaparak triplet enerji seviyelerine geçebilirler. Bu geçişler sırasında elektronların spinleri değişir. Triplet enerji seviyelerindeki elektronların temel enerji seviyesine geçerken enerjilerini ışıma yoluyla kaybetmelerine fosforesans adı verilir. Triplet enerji seviyelerindeki elektronlar fosforesans dışında fazla enerjilerini, titreşim enerjisine aktararak ışımasız bozunma yaparak da verebilirler. Fosforesans ömrü floresans ömrüne göre daha uzundur, bu nedenle fosforesans yapan malzemeler soğurdukları enerjiyi yavaş yavaş geri verirler.

Floresans için soğurulan ışın yeni bir ışına hemen dönüşürken, fosforesans için ise enerji depolanıp zamanla ışımaya dönüştürülür. Bu durum singlet enerji seviyelerinin ömürlerinin triplet enerji seviyelerinden daha kısa oluşunun bir sonucudur (Atkins vd. 1986).

2.4 Enerji Transfer Mekanizmaları

2.4.1 Dexter enerji transferi

Dexter enerji transferi, elektron değişimi ile ışımasız bir şekilde enerji transferi olarak tanımlanabilir. Bu olayın gerçekleşmesi için alıcı ve verici molekül gruplarının var olması gerekir (Monguzzi vd. 2008). Uyarılan verici grubun elektronları uyarılmış enerji seviyesine çıkar. Bu uyarılmış enerji seviyesi boş olan moleküler orbitallerin en düşüğü anlamına gelen LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) ile, temel enerji seviyesi dolu olan moleküler orbitallerin en yükseği anlamına gelen HOMO (highest occupied molecular orbital) ile ifade edilir. Verici molekülün LUMO seviyesine çıkan elektron alıcı molekülün LUMO enerji seviyesine geçerken, alıcı molekülün HOMO enerji seviyesindeki bir elektronda verici molekülün HOMO enerji seviyesine geçerek elektron transferi yapabilirler ve bu sayede alıcı molekül uyarılmış duruma geçmiş olur. Elektron transferi sayesinde enerji transferi de sağlanmış olur.



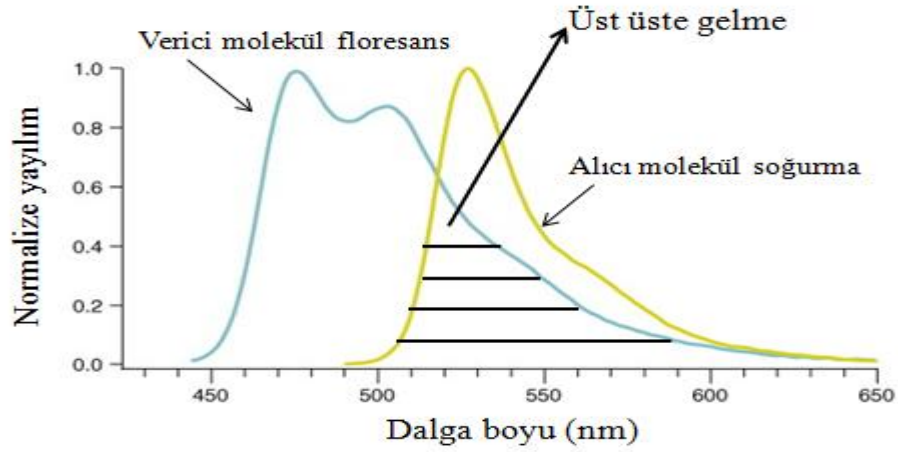
Şekil 2.3 Dexter enerji transferinin şematik gösterimi

Dexter enerji transferinin gerçekleşmesi için verici atomun floresans spektrumu ile alıcı atomun soğurma spektrumunda üst üste çakışan bölgeler olması gerekir. Buna ek olarak moleküllerin orbitalleri de üst üste çakışmalıdır. Diğer bir deyişle moleküllerdeki elektron bulutları çakışmalıdır. Bu durumun gerçekleşmesi için de moleküler arası uzaklık çok küçük (1-10 Å) olmalıdır.

2.4.2 Förster (Floresans) rezonans enerji transferi (FRET)

Uyarılmış bir molekül kararlı hale fazla enerjisini floresans yolu ile geri vererek dönebilir. Işık enerjisi bir kromofor tarafından 10^{-15} saniyelik zaman içerisinde soğurulur ve fazla olan enerji floresans yoluyla 10^{-9} saniye içerisinde yayımlanır. Floresans dışındaki olasılıklardan biri molekülün fazla olan enerjisini başka bir moleküle ışıma olmadan aktarmasıdır. Bu olay Förster enerji transferi (FRET) olarak adlandırılır (Chirio-Lebnun vd. 1998).

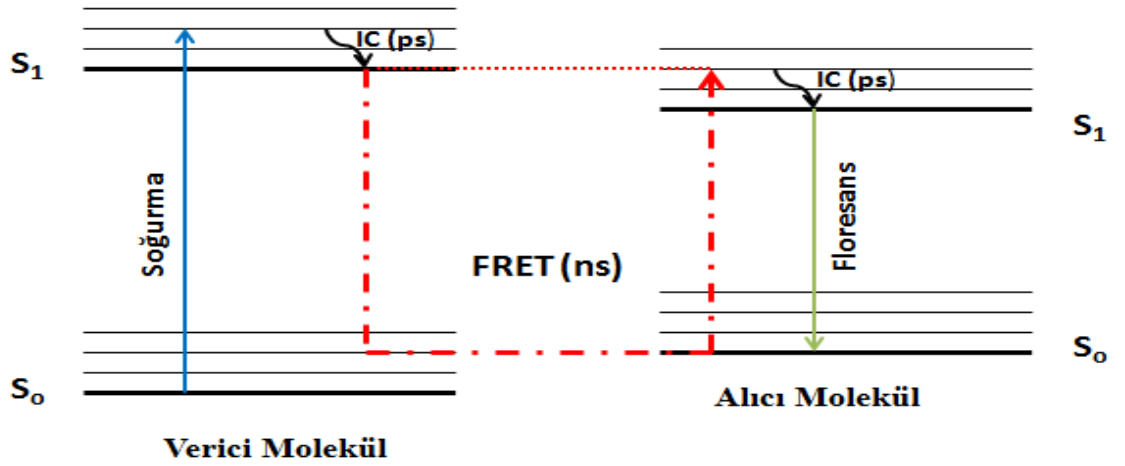
FRET, uyarılmış verici molekülden alıcı moleküle uzaklığa bağlı ışımasız enerji transferidir. FRET, uzaklığa bağlı olmasından dolayı moleküler seviyedeki etkileşimleri incelemek amacıyla kullanılmıştır. FRET mekanizması için uyarılmış bir verici molekül var olmalıdır, bu molekül uyarılma enerjisini yakınındaki alıcı moleküle ışımasız geçişle dipol-dipol etkileşimler aracılığıyla aktarabilir. Bu teori, enerji transferinin uyarılmış molekülün osilasyon yapan dipol gibi davrandığını destekler, bu dipol benzer rezonans frekansına sahip ikinci bir dipol sayesinde enerji transferini yapar (Van Der Meer 1994). Enerji transferinin olması için gerekli şart ise verici molekülün floresans spektrumu ile alıcı molekülün soğurma spektrumunun üst üste gelmesidir.



Şekil 2.4 Verici molekül floresansı ile alıcı molekül soğurmasının üst üste gelmesi

FRET olayının Jablonski diyagramı ile de açıklanabilir (Şekil 2.5). Verici molekül ışık ile uyarılır. Uyarılmış molekül elektronları S_1 seviyesine çıkar, daha sonra ışımasız olarak fazla enerji geri verilir. Eğer alıcı molekülü verici molekölüne yeterince yakınsa geri verilen bu enerji alıcı moleküle transfer edilir ve alıcı moleküldeki elektronlar uyarılarak üst enerji seviyesine geçer. Bu durum verici floresans şiddetinde ve uyarılmış durum ömründe kısaltmaya sebep olurken alıcı molekülün yayılım şiddetinde artış gözlenir. FRET olayının gerçekleşmesi için gerekli bazı şartlar vardır (Hussain 2007). Bu şartlar şu şekilde sıralanabilir:

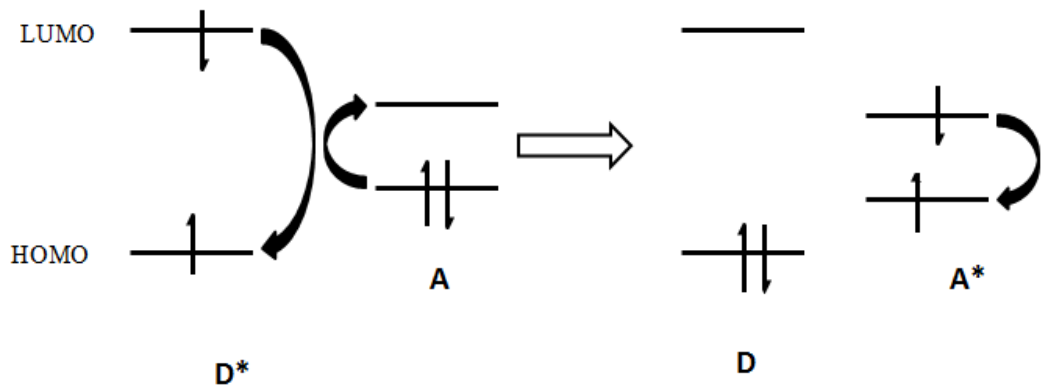
- i. Verici molekülün floresans yayılım spektrumu ile alıcının soğurma spektrumu üst üste gelmeli.
- ii. Verici ve alıcı moleküller birbirlerine yeterince (1-10 nm) yakın olmalı.
- iii. Verici molekülün floresans ömrü FRET oluşması için yeterince uzun olmalı.
- iv. Verici ve alıcı moleküllerin dipol geçiş yönelimleri birbirlerine hemen hemen paralel olmalı.



Şekil 2.5 FRET olayının Jablonski diyagramı

Förster enerji transferi Alman bilim adamı Theodor Förster ismi ile anılır. Her iki molekül de floresans yapan moleküller ise “ floresans enerji transferi ” ismi kullanılsa da aslında enerji transferi floresans yoluyla aktarılmaz.

FRET olayında Dexter mekanizmasından farklı olarak alıcı-verici molekül arasında herhangi bir elektron transferi gözlenmez, verici molekül uyarıldığında elektron verici molekülün üst enerji seviyesine çıkar, daha sonra enerjisini alıcı moleküle iletirken elektron da kendi temel seviyesine iner (Şekil 2.6). Diğer önemli bir fark ise FRET olayı için moleküler arası uzaklık en az 1-10 nm olmalı iken, Dexter mekanizmasında en az 1-10 Å olmalıdır.



Şekil 2.6 FRET olayının şematik gösterimi

FRET olayı için enerji transfer verimi hesaplanabilir. Enerji transfer verimi (Hussain 2007),

$$E = R_0^6 / (R^6 + R_0^6) \quad (2.7)$$

olarak ifade edilir.

R = Verici ve alıcı moleküller arasındaki uzaklık.

R_0 = Förster yarıçapı olup %50 etkin enerji transferindeki her bir verici-alıcı molekül çifti için uzaklığı ifade eder.

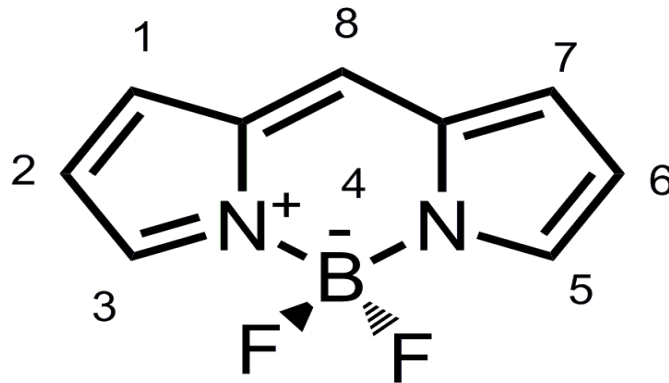
R_0 aşağıdaki bağıntı yardımıyla hesaplanır:

$$R_0 = 9786 (K^2 n^{-4} Q_D J)^{1/6} \quad (2.8)$$

Burada K^2 her bir molekülün dipol yönelimi (genelde 2/3 olarak kabul edilir), n çözeltinin kırılma indisi, Q_D vericinin kuantum verimi, J ise verici-alıcı çiftinin spektral üst üste gelme integrali olarak ifade edilir.

2.5 BODİPY Bileşiği

BODİPY(bordipirometen) bileşikler ilk kez 1968 yılında Alfred Treibs ve Franz Heinrich Kreuzer tarafından sentezlenmiştir (Şekil 2.7), (Treibs ve Kreuzer 1968). BODİPY bileşiği kısaca dipirometen bileşiklerinin BF_2 kompleksleri olarak ifade edilir.



Şekil 2.7 BODİPY bileşiği ve numaralandırma sistemi

BODİPY bileşiklerinin en önemli özellikleri, güçlü UV soğurmasına sahip olmaları ve yüksek kuantum verimleriyle oldukça keskin floresans yapmalarıdır. Yüksek kuantum verimliliklerinin yanında floresans pikleri keskindir ve yüksek sönümlenme katsayısına sahiptirler.

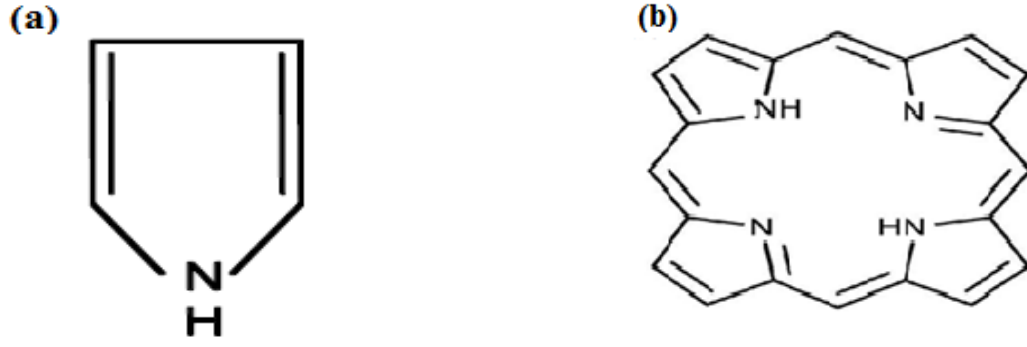
BODİPY bileşikleri, bulundukları ortamın pH ve kutuplanmasından etkilenmeyip fizyolojik koşullarda kararlı moleküllerdir. Yapılarına diğer moleküllerin eklenmesiyle soğurma ve floresans özellikleri değiştirilebilir.

BODİPY bileşiklerinin bu avantajlarının yanında bazı eksileri de vardır. Bunlardan en önemlisi floresans yayınlamaları 600 nm dalga boyunun altındadır. Bu dalga boyunun altında biyolojik dokular geçirgen değildir. Diğer bir eksi yanı ise, sadece birkaç BODİPY boyası su içerisinde çözünabilmektedir. Bu nedenle BODİPY moleküllerinin yapılarına başka moleküllerin eklenmesi ile bu eksikliklerin giderilmesi son yıllarda oldukça popüler bir çalışma konusudur.

BODİPY bileşikleri günümüzde kemosensör, akıllı devre anahtarları, ışık toplama sistemleri, boya ile duyarlaştırılmış güneş pilleri, lazer boyaları ve OLED uygulamalarında sıklıkla kullanılmaktadırlar.

2.6 Porfirinler

Porfirin halka sisteminin en basit temel maddesi pirol halkasıdır (Şekil 2.8 (a)), (Senge vd. 2007). Dört pirol halkası metenil (=CH-) köprüleri ile birbirine bağlanırsa porfirin halka sistemi oluşur. Porfirin halka sistemindeki pirol halkalarına çeşitli yan zincirler bağlanmasıyla porfirinler elde edilir (Şekil 2.8 (b)), (Senge vd. 2007).

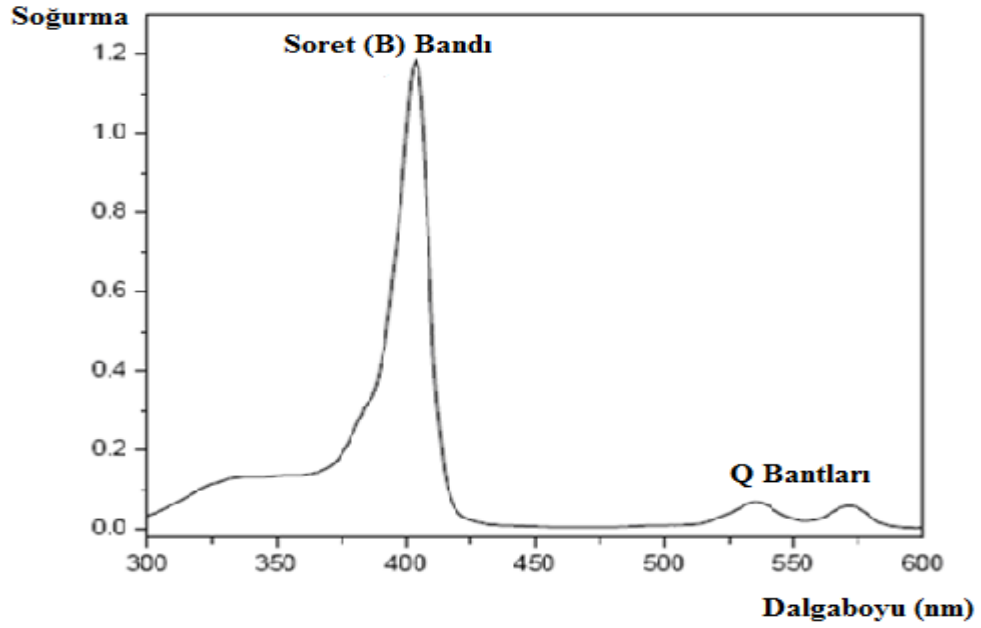


Şekil 2.8 a. Prol halkası, b. Porfirin halka sistemi

Porfirinler yapılarında içerdikleri çift bağlardan dolayı, 420 nanometre civarında Soret bandı diye tanımlanan soğurma bandı oluşturlar. Soret bandı aynı zamanda B bandı olarak da isimlendirilir. Görünür yakın infrared bölgede ise birden fazla Q bandı içerirler ve bu bantların sayısı porfirine eklenen metale bağlı olarak değişmektedir. Soret bandı $S_0 \rightarrow S_2$ geçişini, Q bandları $S_0 \rightarrow S_1$ geçişini temsil eder.

Porfirinlerin yapılarında bulunan tek ve çift bağlar, porfirinlerin görünür ışığı soğurmalarına neden olur ve UV etkisi altında pembe kırmızımsı renk verirler. Bu durum, porfirinlerin vücut sıvılarında ölçülmesini sağlayan en önemli özellikleridir.

Porfirinler önemli kimyasal ve ısı kararlılığına sahiptirler. Tetrapirollerin makro halka yapısı ve kimyasal reaktivitesi yapıya esneklik verir ve ayrıca kimyasal, fiziksel ve optoelektronik parametrelerin uygun hale gelmesini sağlar. Porfirinlerin moleküler simetri, metal kompleksleri, moleküler dipol momentlerinin yönelimi, π -sistemlerinin konjugasyon dereceleri ve uygun alıcı-verici yan gruplar aracılığıyla uyarılmış durum özellikleri kolaylıkla değiştirilebilir (Senge vd. 2007).



Şekil 2.9 Metal porfirinin tipik bir doğrusal soğurma spektrumu

Metal porfirinler son yıllarda kararlı makrohalka π -sistemlerinden dolayı optoelektronik alanda, manyetik malzemelerde, fotoiletken malzemelerde, doğrusal olmayan optik malzemelerde ve foto dinamik terapide yaygın olarak kullanılmaktadır.

2.7 Porfirin-BODİPY Bileşikleri

Porfirinlere çeşitli kimyasal bağlar yardımıyla BODİPY bileşiklerinin bağlanmasıyla Porfirin-BODİPY bileşikleri elde edilir. Porfirinler, görünür bölgedeki ışığı soğurma açısından doğal fotosentetik moleküller ile benzerlik gösterirler ve bu sebeple enerji yakalayıcı anten ya da elektron-verici birimler olarak son yıllarda kullanılmaktadırlar (Maligaspe vd. 2010). Porfirinler ışığı soğurma ve elde edilen enerjiyi transfer etme görevleriyle yapay ışık toplayıcı olarak birçok mekanizmanın parçası olmuşlardır.

Porfirinler mavi renkli ışığı güçlü, kırmızı renkli ışığı ise daha zayıf şekilde soğururlar; ancak yeşil renkli ışığı soğurmaları ise neredeyse yok denecek kadar azdır. BODİPY bileşikleri ise 500 nm civarında güçlü soğurma özellikleri ile bilinirler, yani yeşil rengi çok güçlü bir şekilde soğururlar. BODİPY bileşikleri üstelik enerji transfer edici ve soğurucu anten moleküller olarak yapay fotosentetik anten-reaksiyon merkezi

taklitlerinde de kullanılabilir (Maligaspe vd. 2010). Bu özellikleri ile BODİPY bileşikleri, porfirinlerin ışık toplayıcı anten özelliklerinin artırılması ve organik bileşiklerin ışık toplama özelliğinin daha iyi taklit edilebilmesi için porfirinlere eklenir.

Porfirinlere BODİPY bileşikleri bağlanarak bir merkez-kabuk sistemi oluşturulmuş olur. Merkez porfirin, kabuk ise BODİPY'dir. Bu sistem ile görünür bölgedeki ışığın büyük bir kesrini soğuran bir enerji toplayıcı anten mekanizması yapay olarak elde edilmiş olur. Porfirin-BODİPY bileşikleri özellikle boya ile duyarlaştırılmış güneş pili yapımında kullanılmaya başlanmıştır (Lee vd. 2010).

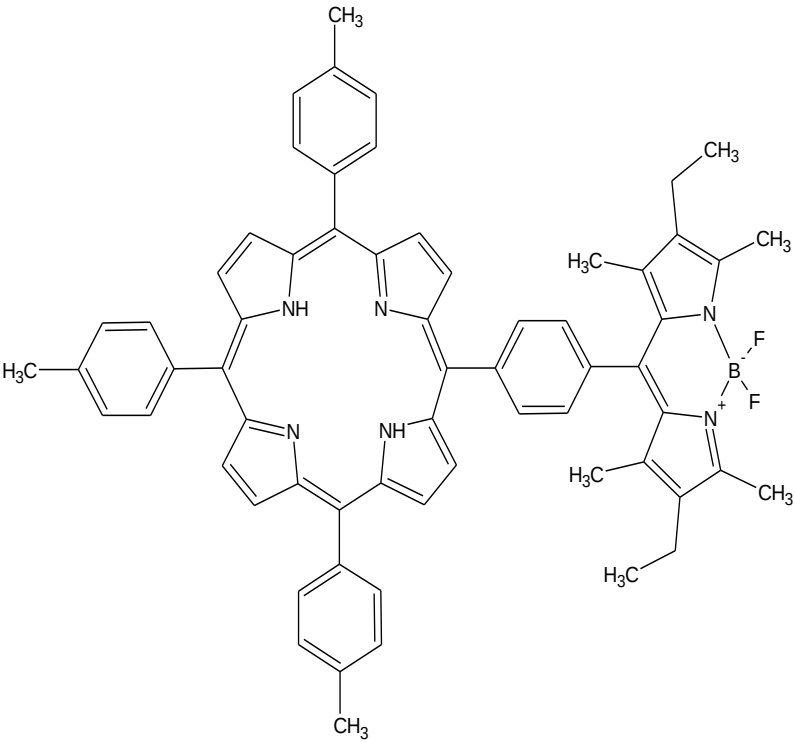
3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mustafa HAYVALI ve grubu tarafından sentezlenen porfirin-BODİPY bileşiklerinin ultra hızlı spektroskopik özelliklerinin incelenmesi sırasında kullanılan ölçüm yöntemleri anlatılacaktır.

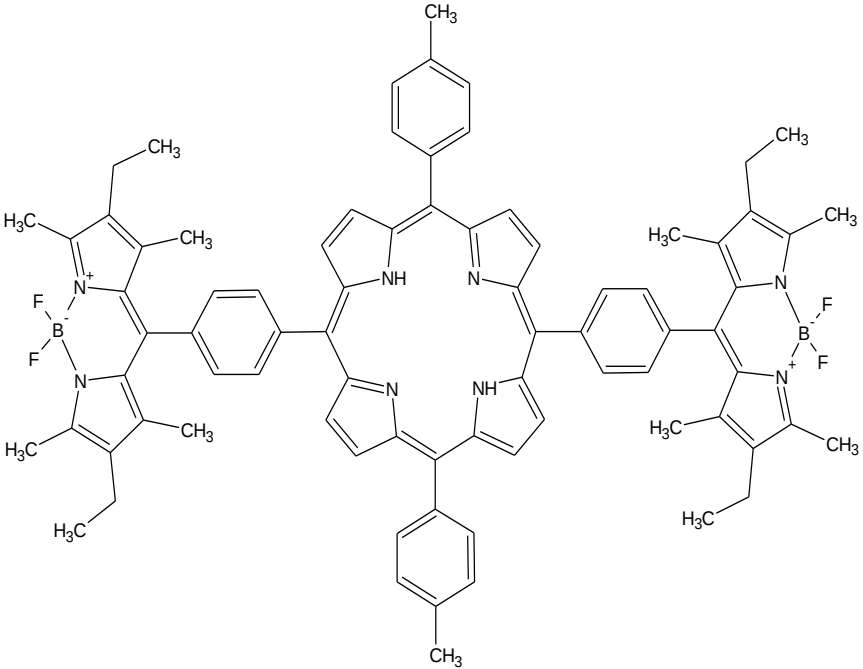
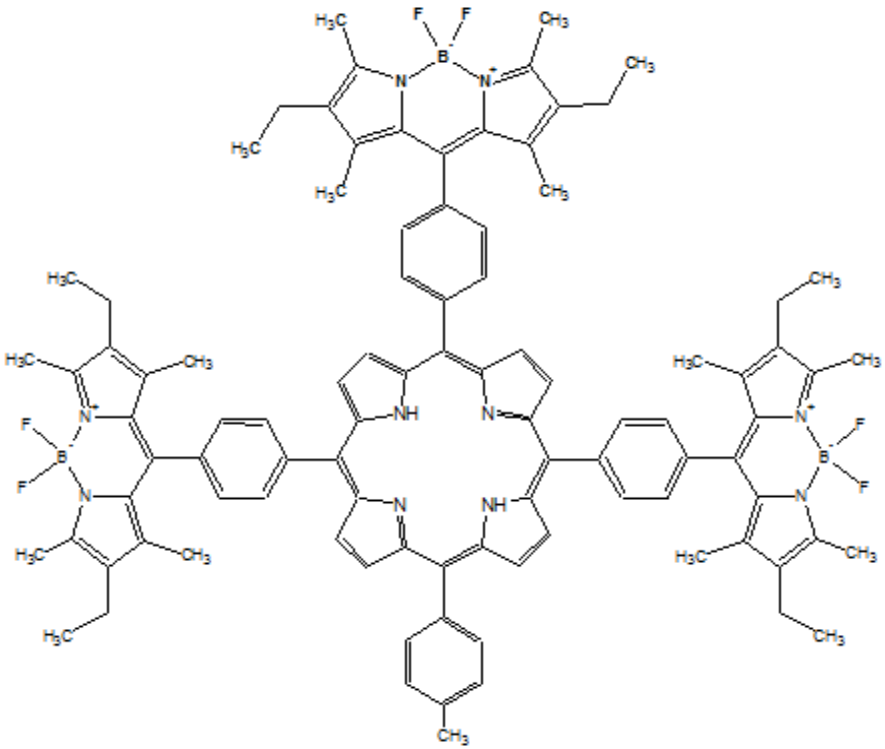
3.1 Porfirin-BODİPY Bileşiklerinin ve Kontrol Örneklerinin Kimyasal Yapıları

Bu tez kapsamında incelenen örnekler iki gruba ayrılmıştır. Buna göre sentezlenen 1,2 ve 3 tane BODİPY bağlı porfirin bileşiklerinin (Çizelge 3.1) ve bu bileşiklere ek olarak kullanılan 4 tane CH₃ yan gruplu porfirin ile OH yan gruplu BODİPY kontrol bileşiklerinin (Çizelge 3.2) kimyasal yapıları çizelgelerde gösterilmektedir.

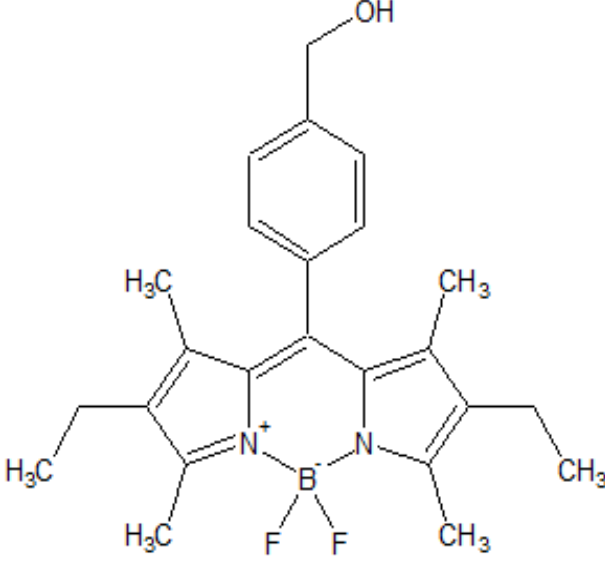
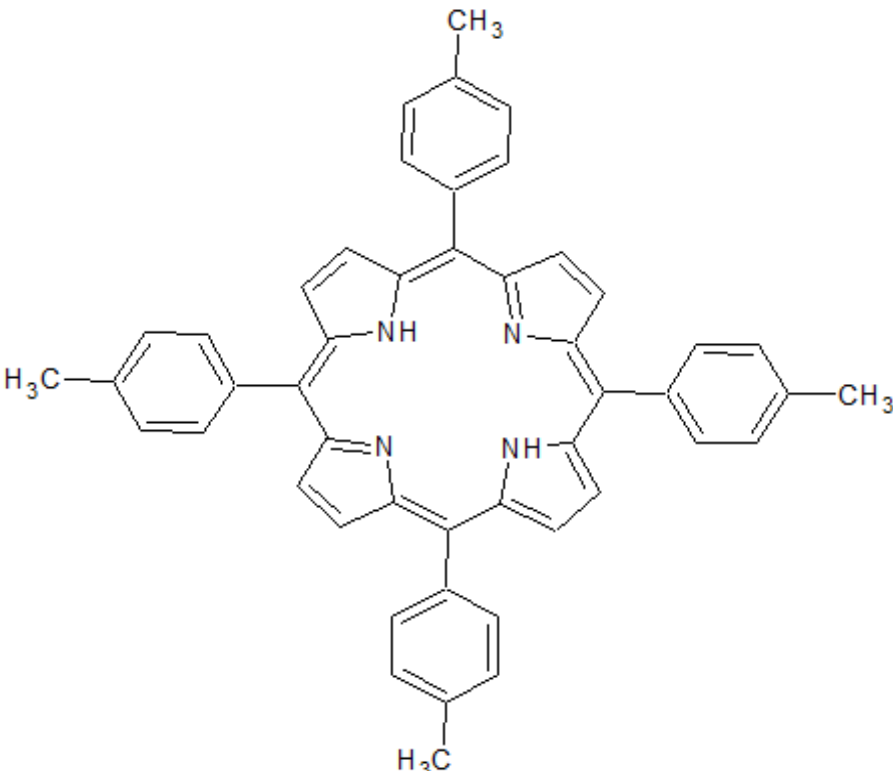
Çizelge 3.1 BODİPY bağlı porfirin bileşiklerinin kimyasal yapıları

BİLEŞİK ADI	KİMYASAL YAPISI
3CH₃BP	

Çizelge 3.1 BODİPY bağlı porfirin bileşiklerinin kimyasal yapıları (devam)

2CH₃2BP	
CH₃3BP	

Çizelge 3.2 Kontrol bileşiklerinin kimyasal yapıları

BİLEŞİK ADI	KİMYASAL YAPISI
OHBOD	 The chemical structure of OHBOD is a macrocyclic boron complex. It features a central boron atom (B) with a negative charge, coordinated by two fluorine atoms (F) and two nitrogen atoms (N) that are part of a macrocyclic ring. The ring is substituted with four methyl groups (CH₃) and two ethyl groups (CH₂CH₃). A phenyl ring is attached to the macrocycle, and a hydroxymethyl group (CH₂OH) is attached to the phenyl ring.
4CH₃TPP	 The chemical structure of 4CH₃TPP is a macrocyclic boron complex. It features a central boron atom (B) with a negative charge, coordinated by two fluorine atoms (F) and two nitrogen atoms (N) that are part of a macrocyclic ring. The ring is substituted with four methyl groups (CH₃) and two ethyl groups (CH₂CH₃). A phenyl ring is attached to the macrocycle, and a hydroxymethyl group (CH₂OH) is attached to the phenyl ring.

3.2 Bileşiklerin Soğurma Spektrumlarının Ölçülmesi

Maddenin ışığı soğurmasını incelemek amacıyla kullanılan düzeneğe soğurma spektrometresi denir. Soğurma spektroskopisi, soğurmanın dalga boyuna bağlı bir fonksiyonu olarak ifade edilmesidir. Bir spektrometredeki temel bileşenler ışık kaynağı, monokromatör (dalga boyu seçicisi) ve dedektördür. Bunlara ek olarak mercek, ayna, demet bölücü gibi optiksel yardımcı bileşenler de vardır. Örnek, ışık kaynağının dalga boyu aralığında geçirgen özelliğe sahip cam küvetlere konularak spektrometreye yerleştirilir.

Bu tez çalışmasında Porfirin-BODİPY bileşikleri tetrahydrofuran (THF) çözücüsü içinde çözölmüş olup doğrusal soğurma spektrumları Shimadzu UV-1800 spektrometresiyle alındı (Şekil 3.1). Bu spektrometrenin spektral dalga boyu aralığı 190-1100 nm'dir.

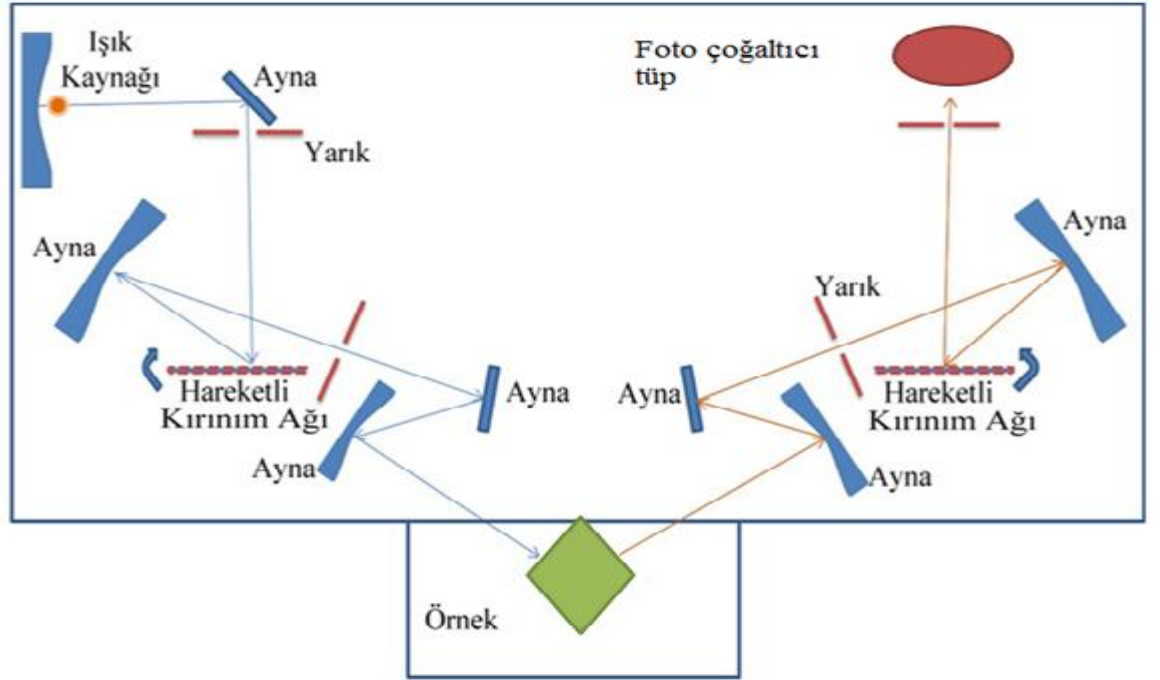


Şekil 3.1 Soğurma spektrometresi (Shimadzu UV-1800)

Porfirin-BODİPY bileşiklerinin soğurma spektrumları alınmadan önce çözücü ve hücrenin soğurma spektrumlarına katkılarının engellenmesi için, referans ve malzemenin konulacağı yerlere içerisinde sadece çözücü (THF) bulunan 10 mm kalınlığındaki hücreler yerleştirilerek 190-1100 nm aralığında referans soğurma spektrumları (baseline) alındı. Bu işlemten sonra referans hücre sabit kalmak koşuluyla malzemenin konulacağı yerden çözücü dolu hücre kaldırılarak, yerine örneğin çözeltisinin bulunduğu hücre konuldu ve aynı spektral dalga boyu aralığında taranarak soğurma spektrumu alındı.

3.3 Bileşiklerin Floresans Spektrumlarının Ölçülmesi

Bir malzemenin floresans spektrumunun alınabilmesi için, malzemenin soğurma spektrumu bilinmelidir. Soğurma spektrumu bilinen malzemenin floresans spektrumu alınırken, soğurmanın en yüksek değerde olduğu dalga boyunda ya da daha küçük bir dalga boyunda uyarma yapılır. Floresans spektrometresi temel olarak iki bölümden oluşur (Şekil 3.2). İlk bölüm ışık kaynağı, aynalar, yarık ve hareketli bir kırınım ağından oluşur. İkinci bölüm ise yine hareketli kırınım ağı, yarık, aynalar ve foto çoğaltıcı tüpten oluşur. Işık kaynağından çıkan fotonlar hareketli kırınım ağı sayesinde dalga boylarına ayrılır, böylece yarık ve aynalar yardımıyla istenilen dalga boyundaki ışın örnek üzerine ulaşır. Örnekten geçen ışın ikinci bölümde yarık ve aynalardan geçtikten sonra kırınım ağı yardımıyla dalga boylarına ayrılır. Böylece malzemenin hangi dalga boylarında ışıma yaptığı anlaşılır. Bazı durumlarda floresans ışımasının şiddeti zayıf olabilir. Bunun için foto çoğaltıcı tüp kullanılarak şiddet yükseltilir. Ölçüm sırasında malzeme sürekli istenilen dalga boyunda uyarılır ve hareketli kırınım ağı ile hangi dalga boylarında ışıma olduğu öğrenilir.



Şekil 3.2 Floresans spektrometresinin temel tasarımı

Bu tez çalışmasında örnekler, doğrusal soğurma değeri 0,5 olacak şekilde 10 mm kalınlığındaki quartz hücreler içerisine hazırlanmıştır ve floresans özellikleri Şekil 3.3 de gösterilen Perkin Elmer LS50B floresans spektrometresiyle belirlenmiştir. Bu spektrometre 200-900 nm aralığında floresans ölçebilirken 200-800 nm aralığındaki bölgede malzemeyi uyarabilmektedir.



Şekil 3.3 Floresans spektrometresi (Perkin Elmer LS50B)

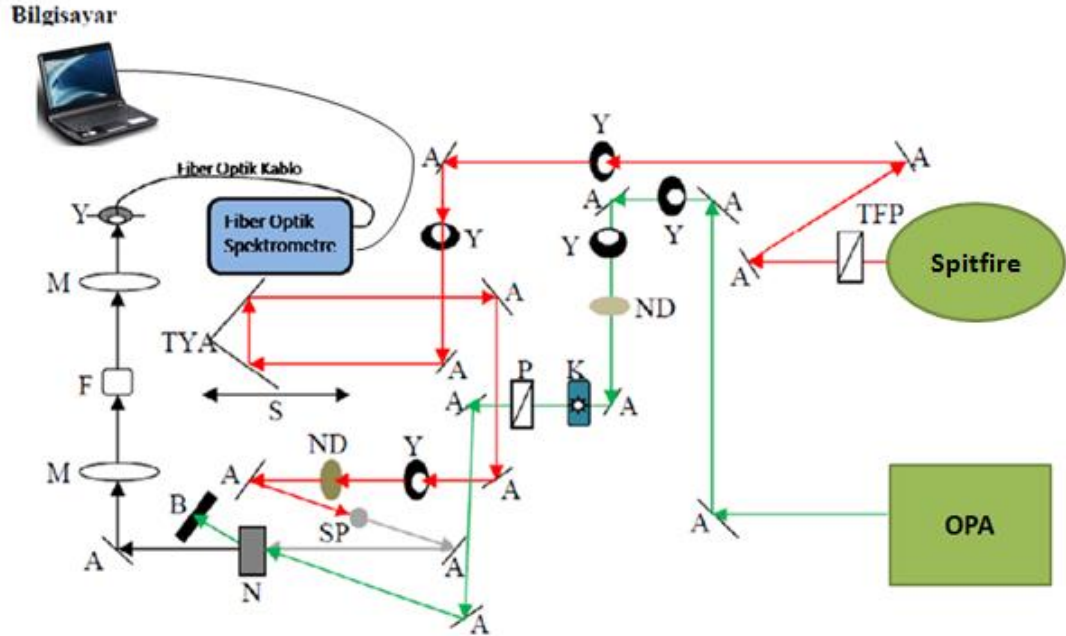
3.4 Doğrusal Olmayan Optik Özelliklerin Belirlenmesi

3.4.1 Pompa-gözlem spektroskopisi (Ultra hızlı spektroskopisi)

Pompa-gözlem spektroskopisi kısa süreli soğurmaların sürelerinin ve dalga boylarının görülebilmesi için kullanılır. Bu spektroskopi yöntemiyle elektronlarının uyarılabilecekleri izinli enerji seviyeleri ve elektronların birinci uyarılmış seviyedeki ömürleri belirlenebilmektedir. Pompa-gözlem spektroskopisi deney düzeneğinin basit bir şekli şekil 3.4’de görülmektedir.

Pompa ışını şiddetli bir atmadır. Optik parametrik yükseltecin (Optic Parametric Amplifier- OPA) çıkışı 250-2800 nm dalga boyu aralığında bir pompa ışını elde etmek amacıyla kullanılır. Gözlem ışını ise şiddetçe daha zayıf bir atmadır. Gözlem ışını olarak femto saniye atmalı beyaz ışık kullanılır. Spitfire gücü düşük olan lazer ışının gücünü yükseltmeye yarar. Spitfire’den 800 nm dalga boylu ışık dışarı çıkar ve safir

plaka üzerine gönderilerek beyaz ışık elde edilir. Pompa ve beyaz ışığın malzeme üzerinde aynı noktalar geçmesi gerekir. Malzemeden geçen pompa ışını daha sonra bloklanır, geçen beyaz ışık ise fiber optik spektrometreye ulaşır.



Şekil 3.4 Pompa-gözlem spektroskopisi deney düzeneğinin basit şematik gösterimi

TFP: İnce film kutuplayıcı, Y: Yarık, A: Ayna, S: Adım motoru, TYA: Ters yansıtıcı ayna, ND: ND filtre, SP: Safir plaka, N: Malzeme, M: Mercek, F: Filtre, OPA: Optik parametrik yükselteç, K: Kesici, B: Bloklayıcı ve P: Kutuplayıcıyı göstermektedir.

Şiddetli ve çok hızlı olan pompa ışını ile malzeme uyarılır ve elektronların temel seviyeden uyarılmış bir seviyeye çıkması sağlanır. Şiddeti zayıf olan gözlem ışını pompa atmasıyla aynı anda gönderilir. Pompa-gözlem spektroskopisinde en önemli nokta pompa ve gözlem atmalarının hem zamansal hem de uzaysal olarak üst üste gelmesidir. Pompa atması ile gözlem atmasının aynı anda malzeme üzerine düştüğü an zamanda sıfır noktası olarak kabul edilir. Sıfır noktasında birinci uyarılmış durumdaki elektronların büyük bir kısmı daha üst seviyelere çıkar. Pompa ile beyaz ışık atmaları arasında zamanda gecikme sağlamak içinse, üzerine ters yansıtıcı ayna monte edilmiş adım motorunun hareket ettirilerek beyaz ışık atmaları geciktirilir. Bunun sonucu beyaz ışık atmaları ile karşılaşmadan temel seviyeye inen elektron sayısında artış olur ve üst seviyelerdeki elektron sayısı üstel olarak azalmaya başlar. Beyaz ışık atmaları tüm

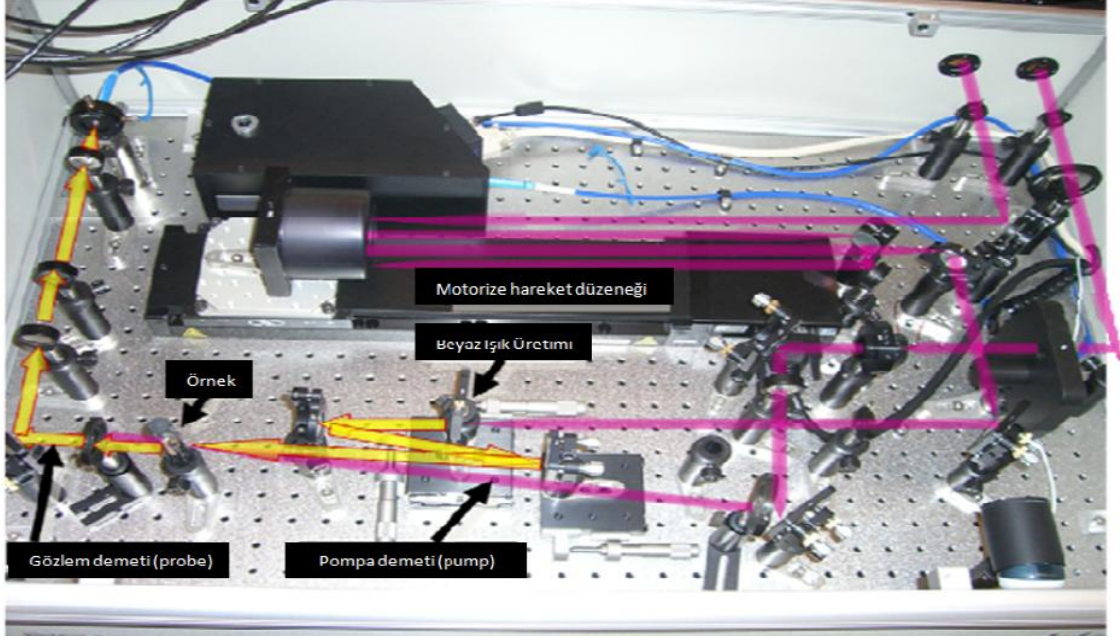
elektronlar temel seviyeye düşene kadar geciktirilir. Beyaz ışın spektrumunun bir dalga boyunda oluşan soğurmanın zamanla azalışı, üstel sönüm ifadesi ile arıtılarak bu dalga boyuna karşılık gelen seviyenin ömrü belirlenir. Beyaz ışın spektrumundan soğurulan dalga boyları ile elektronların uyarıldıkları izinli seviyeler de bulunabilir.

Pompa ışının tekrarlama frekansı 1 kHz, gözlem ışının tekrarlama frekansı 500 Hz şeklinde ayarlanmıştır. Bu sayede ardışık gözlem ışını atmaları birbiri ile karşılaşabilmektedir. Pompa atması gelmeden sadece gözlem atması ile spektrometreden görülen soğurma doğrusal olmayan soğurma olaylarının olmadığı, sadece doğrusal soğurma olaylarının görüldüğü spektrumdur. Pompa atmasının malzeme üzerine düşmesiyle malzeme uyarılır. Pompa atması ile aynı anda gelen ve malzeme üzerine düşen gözlem atmasıyla elektronların daha üst seviyelere çıkması sağlanır. Böylece doğrusal olmayan soğurma olayları da görülmeye başlanır. Pompa atmasının olduğu durumdaki etkilerden pompa atmasının olmadığı etkileri çıkarılırsa sadece doğrusal olmayan etkilerin görüldüğü spektrum elde edilir

3.4.1.1 Bileşiklerdeki elektronların uyarılmış seviyede kalma ömürlerinin belirlenmesi

Porfirin-Bodipy bileşiklerindeki elektronların uyarılmış durumda kalma süreleri pompa-gözlem spektroskopisi kullanılarak belirlendi. Deney düzeneği (Spectra Physics, Helios) Şekil 3.5’da gösterilmektedir.

Bu tez kapsamında pompa ışını olarak, Ti: Safir lazer yükseltici-optik parametrik yükselteç ve OPA’dan elde edilen 400 nm ve 525 nm dalga boyuna sahip 1kHz frekanslı ve 42 fs atma süreli lazer ışığı kullanıldı. Spitfire’den çıkan 800 nm dalga boylu ışık safir plaka üzerine düşürülerek beyaz ışık elde edilmiş ve gözlem ışını olarak kullanılmıştır.



Şekil 3.5 Pompa-gözlem spektroskopi deney düzeneği (Küçüköz 2012)

3.4.2 Deney düzeneğinde kullanılan malzemeler

3.4.2.1 Lazer sistemi

Bu tez çalışmasında deneylerde, Ti: Safir lazer (Tsunami osilatör, Spectra-Physics) ve yükseltici (Spitfire Pro) sisteminden elde edilen 800nm dalga boylu, 1 kHz frekanslı ve 35 fs atma süreli lazer ışığı OPA'da (Optik Parametrik Yükselteç) (TOPAS, Spectra-Physics) 250-2800nm dalga boyu arasında ayarlama yapılarak kullanıldı.

3.4.2.2 Soğurucu filtre

Soğurucu filtreler gelen ışının enerjisini düşürmek amacıyla kullanılır. Soğurucu filtre üzerine düşen ışının bir kısmı soğurulurken diğer kısmı geçirilir. Böylece malzeme ya da dedektörlerin herhangi bir hasara uğraması engellenir.

3.4.2.3 Manyetik karıştırıcı

Pompa-gözlem spektroskopisi deneylerinde çözelti kullanılması durumunda ışın sürekli aynı noktaya gelirse malzemeye zarar verebilir. Bunun engellenmesi için 2mm'lik quartz hücre içerisine 1 mm çapında mıknatıs atılır ve manyetik karıştırıcı kullanılarak çözeltinin sürekli karışması sağlanır.

3.4.2.4 Güç / enerji metre

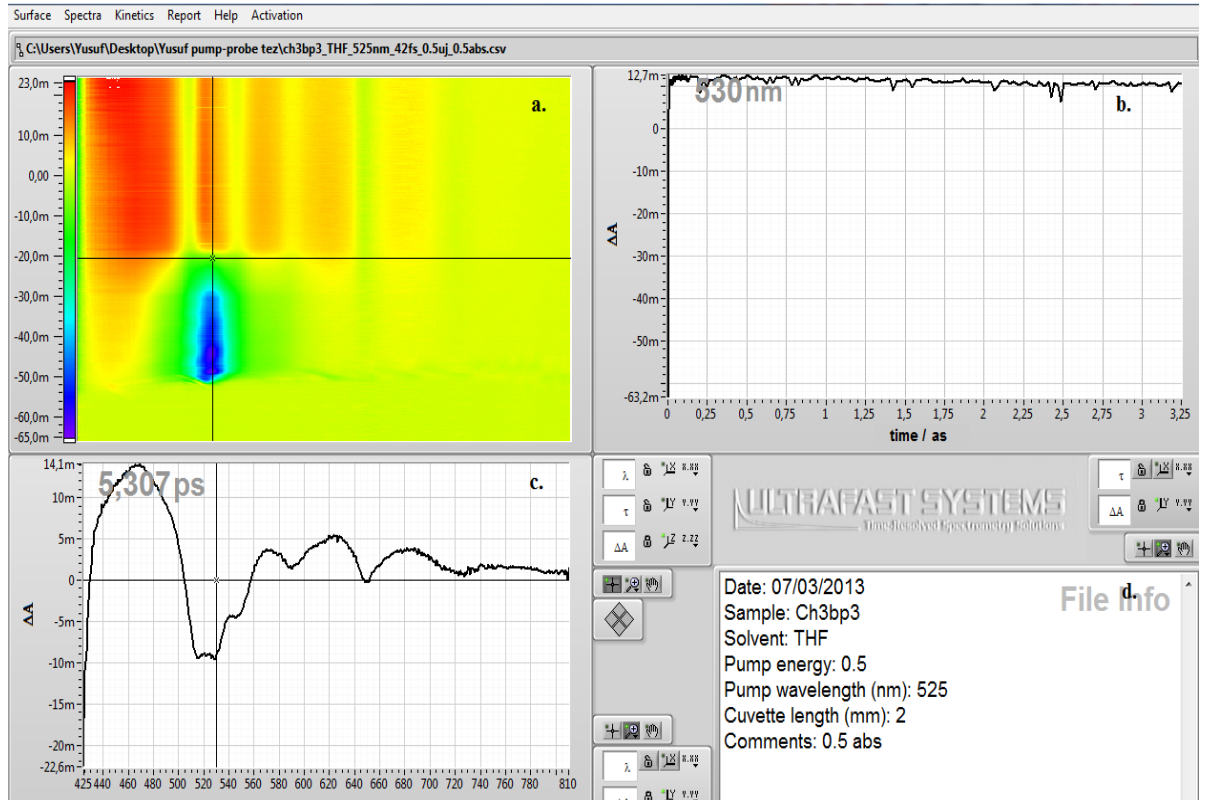
Güç/enerji metre lazer ışığının güç veya enerjisini ölçmek için kullanılır. Lazer çıkışındaki yüksek enerjiyi ölçmek için yüksek şiddete dayanıklı Gentec-eo firmasına ait UP-19K-VM-30H model güç/enerji metre kullanılmıştır. Bu güç/enerji metre ile maksimum 3 J ölçülebilmektedir. Düşük enerjilerdeki lazer ışığının enerjisini ölçmek için ise Newport firmasının 1918-C model güç/enerji metresi kullanılmıştır (Şekil 3.6). Bu enerji metre ile 190 nm- 20µm dalga boyu aralığında ve 100 µJ- 75 J enerji aralığında ölçüm alınabilmektedir.



Şekil 3.6 Newport Model 1918-C güç/enerji metre

3.4.2.5 Pompa-gözlem spektroskopisi deneyinin sonuçlarının değerlendirilmesi

Pompa-gözlem spektroskopisi deneyleri, Spectra Physics firması tarafından üretilen Helios sistemi ile yapılırken bu sisteme uygun olarak LabVIEW programlama dili ile yazılmış otomasyon programı kullanılmıştır. Deney verileri sisteme uygun olan Surface Xplorer programı kullanılarak arıtılmıştır. Şekil 3.7’de Surface Xplorer programının ekran görüntüsü verilmiştir. Şekil 3.7.a dalga boyuna ve zamana bağlı şiddet değişimini gösteren üç boyutlu örnek bir grafik, Şekil 3.7.b zamana bağlı Şekil 3.7.c dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan örnek soğurma grafiği ve Şekil 3.7.d ise deney ile ilgili bilgileri göstermektedir.



Şekil 3.7 Surface Xplorer programının ekran görüntüsü

4. BULGULAR

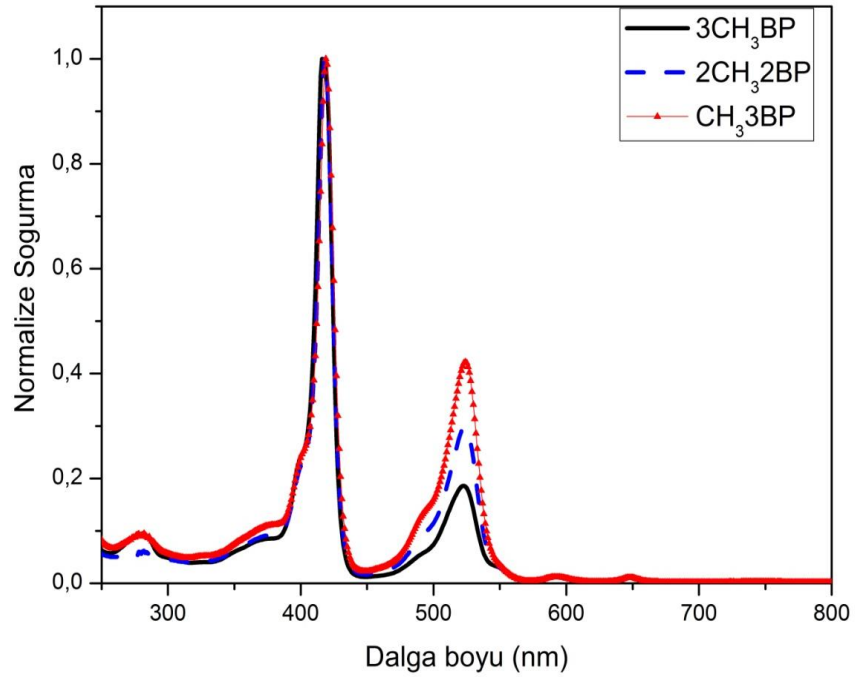
Bu tez kapsamında porfirin-BODİPY bileşikleri ile birlikte kontrol örnekleri olan **OHBOD** ve **4CH₃TPP** bileşiklerinin doğrusal soğurma ve floresans spektrumlarındaki değişimleri incelendi; doğrusal olmayan etkilerin anlaşılabilmesi için pompa-gözlem spektroskopisi deneyleri yapıldı.

Bu bölümde, incelenen porfirin-BODİPY bileşiklerinin ve kontrol örneklerinin soğurma ve floresans spektrumları ile pompa-gözlem spektroskopisi deney verileri yer almaktadır.

4.1 Bileşiklerin Doğrusal Soğurma Spektrumları

4.1.1 Porfirin-BODİPY bileşiklerinin doğrusal soğurma spektrumları

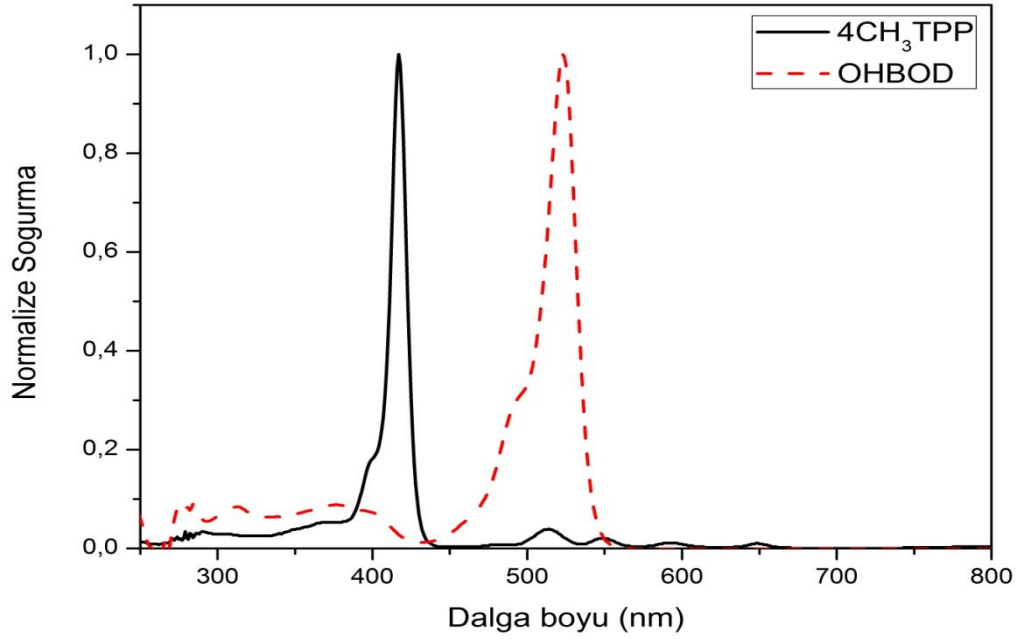
Porfirin-BODİPY bileşiklerinin (**3CH₃BP**, **2CH₃2BP** ve **CH₃3BP**) Tetrahydrofuran (THF) çözücüsünde 10 mm kalınlığındaki quartz hücrede alınıp Soret bandı bire normalize edilmiş doğrusal soğurma spektrumları Şekil 4.1’de gösterilmektedir.



Şekil 4.1 **3CH₃BP**, **2CH₃2BP** ve **CH₃3BP** bileşiklerinin THF çözücüsündeki normalize edilmiş doğrusal soğurma spektrumları

4.1.2 Kontrol bileşiklerinin doğrusal soğurma spektrumları

Kontrol bileşiklerinin (**OHBOD** ve **4CH₃TPP**) Tetrahydrofuran (THF) çözücüsünde 10 mm kalınlığındaki quartz hücrede alınıp bire normalize edilmiş doğrusal soğurma spektrumları Şekil 4.2’de gösterilmektedir.



Şekil 4.2 **OHBOD** ve **4CH₃TPP** bileşiklerinin THF çözücüsündeki normalize edilmiş doğrusal soğurma spektrumları

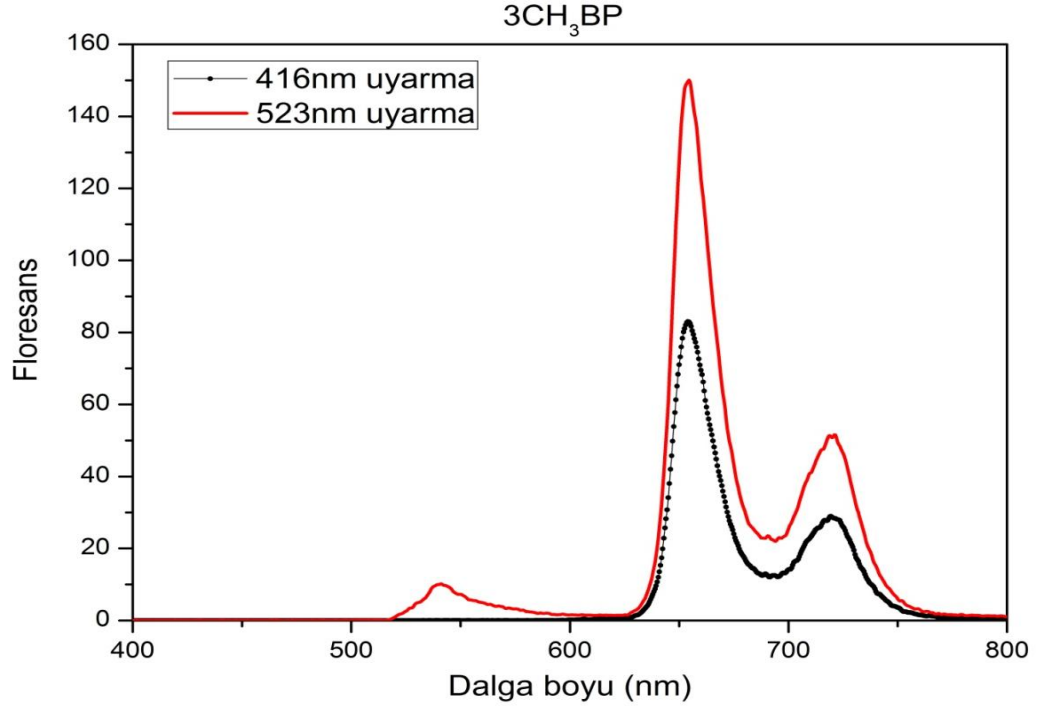
4.2 Bileşiklerin Floresans Spektrumları

4.2.1 Porfirin-BODİPY bileşiklerinin floresans spektrumları

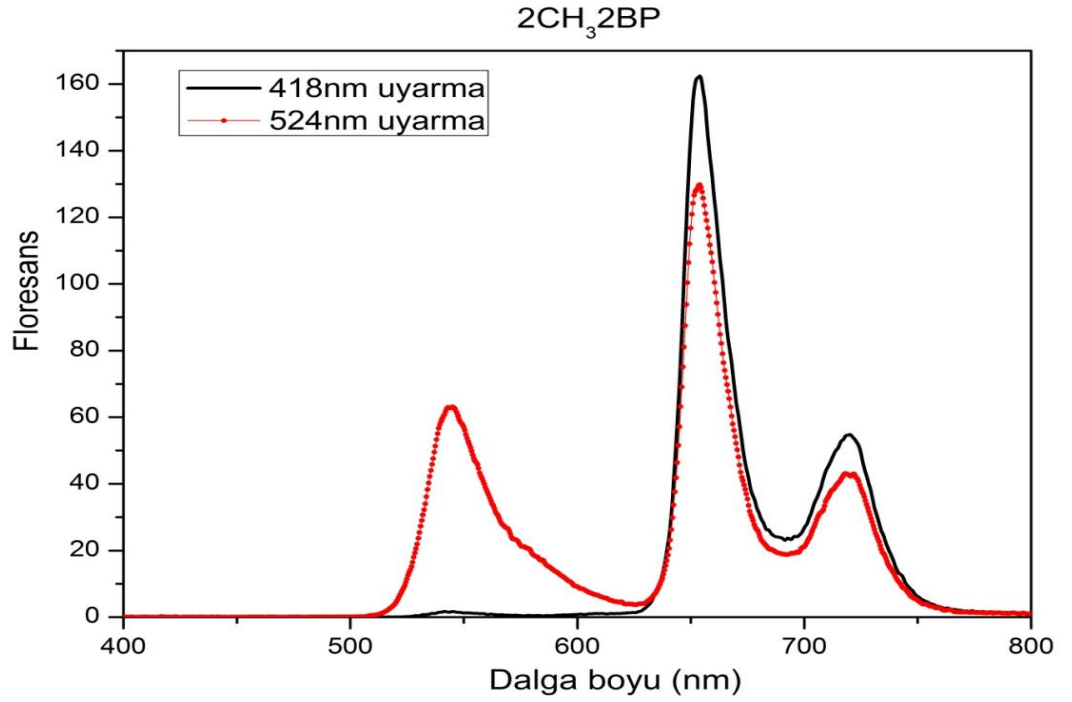
Bütün bileşiklerin floresans spektrumları 10 mm kalınlığındaki quartz hücrelerde, doğrusal soğurma spektrumundaki maksimum değerlerine karşılık gelen dalga boylarında (420 nm ve 524nm civarı) uyarılarak alınmıştır.

THF çözücüsü kullanılarak hazırlanmış ve doğrusal soğurma spektrumunda Soret bandındaki soğurma değeri 0,5 olacak şekilde konsantrasyonları ayarlanmış (**3CH₃BP**,

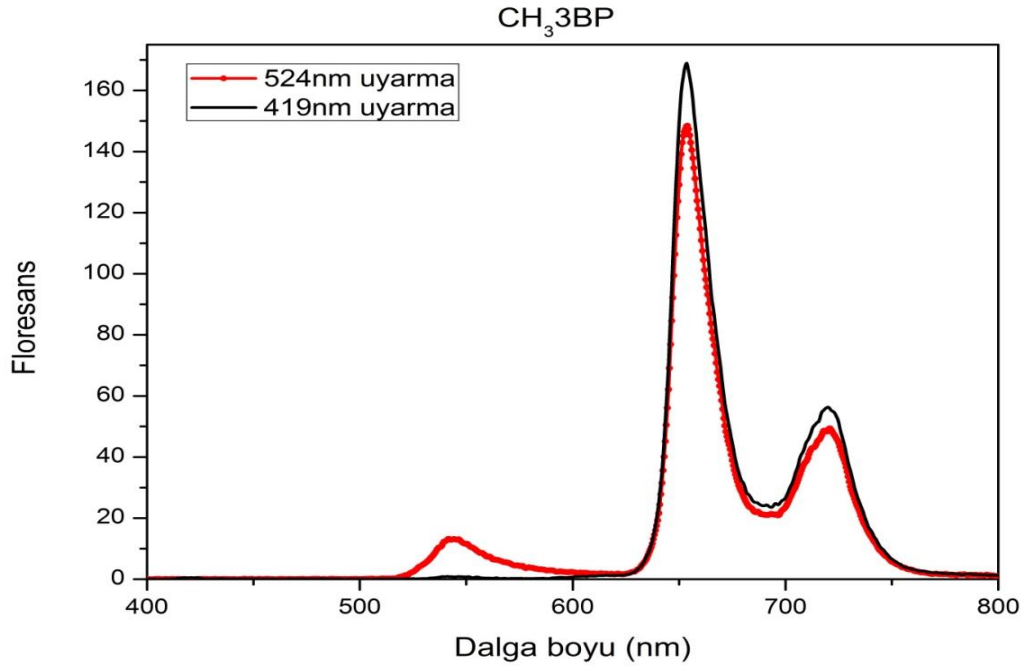
2CH₃2BP ve **CH₃3BP** bileşiklerinin) çözeltilerin floresans spektrumları alınmıştır (Şekil 4.3- 4.5).



Şekil 4.3 **3CH₃BP** bileşiğinin THF çözücüsündeki floresans spektrumu

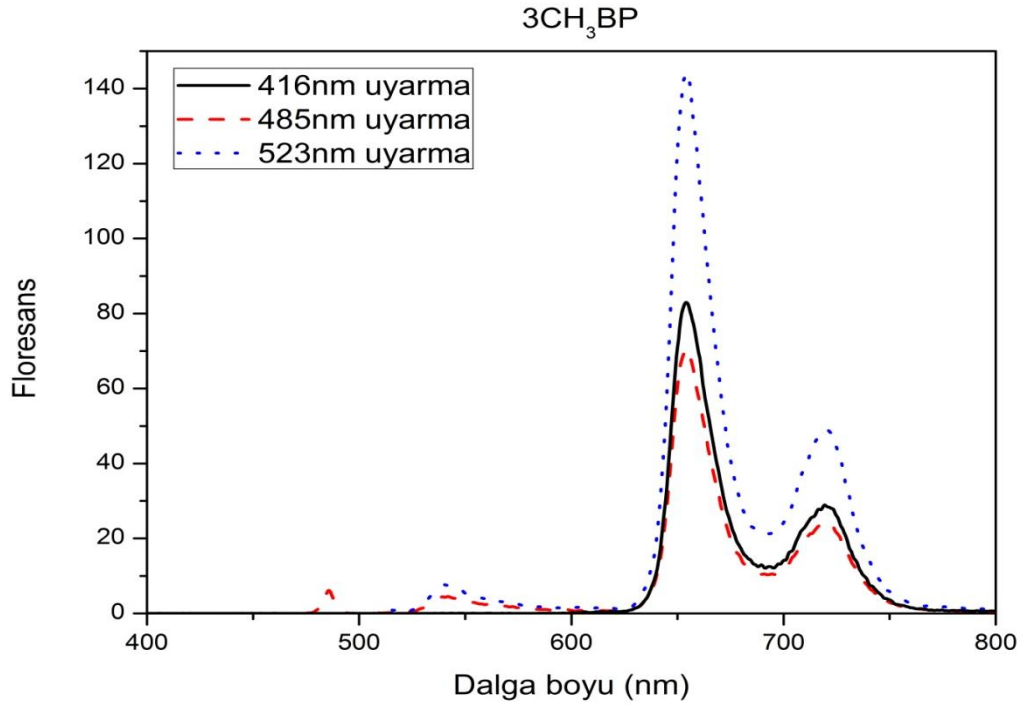


Şekil 4.4 **2CH₃2BP** bileşiğinin THF çözücüsündeki floresans spektrumu



Şekil 4.5 **CH₃3BP** bileşiğinin THF çözücüsündeki floresans spektrumu

Bu spektrumlardan bağımsız olarak **3CH₃BP** bileşiği aynı zamanda 485 nm dalga boyunda da uyarılarak floresans spektrumu incelenmiştir.

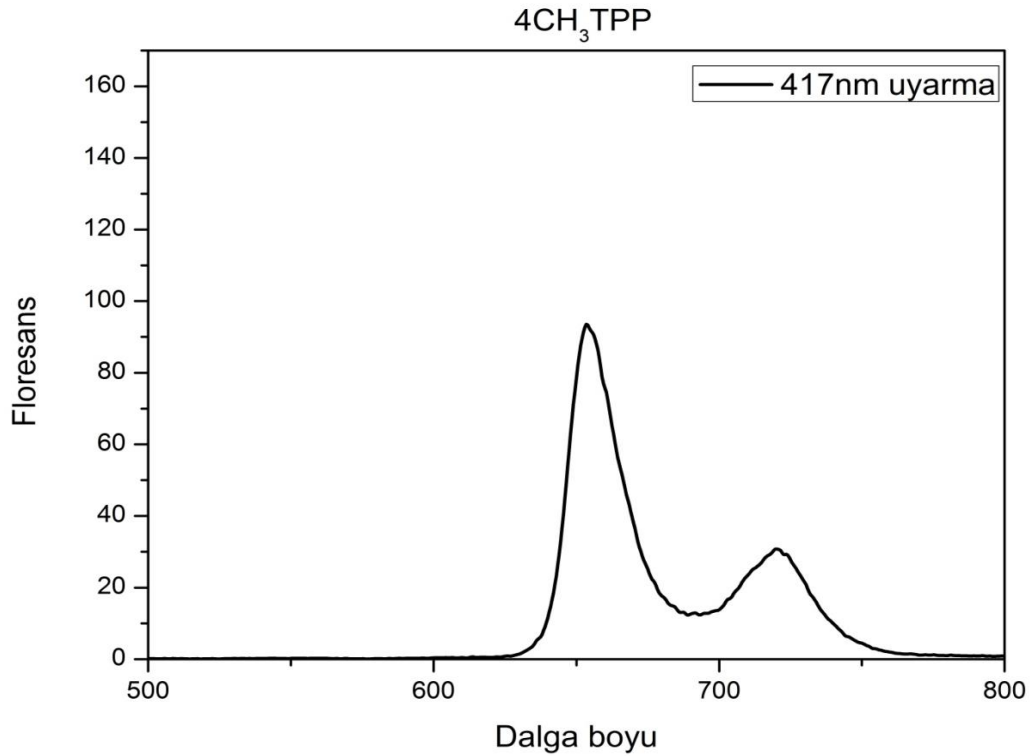


Şekil 4.6 **3CH₃BP** bileşiğinin THF çözücüsündeki 485 nm ve 523 nm uyarma ile elde edilen floresans spektrumu

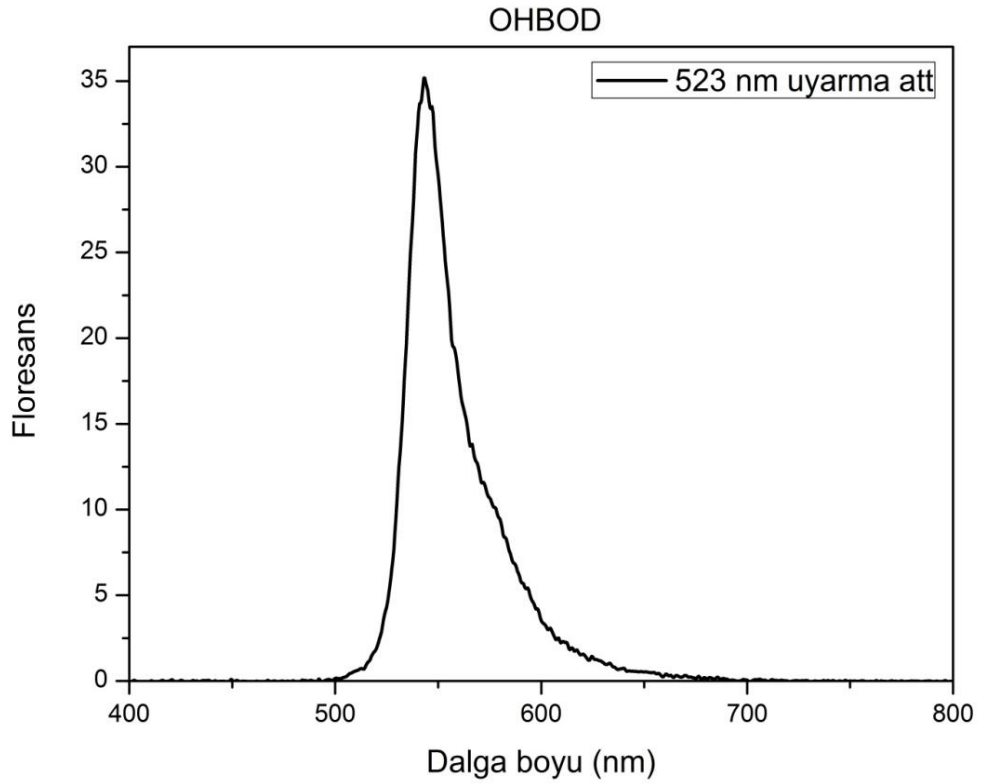
4.2.2 Kontrol bileşiklerinin floresans spektrumları

Bütün bileşiklerin floresans spektrumları, THF çözücüsü kullanılarak çözelti hazırlanıp 10 mm kalınlığındaki quartz hücrelere konulmasıyla alınmıştır. **OHBOD** bileşiğinin floresans spektrumu Soret bandı var olmadığı için sadece 523 nm dalga boyunda uyarılarak alınırken, **4CH₃TPP** bileşiğinin floresans spektrumu 417 nm’de ortaya çıkan Soret bandı ve 514 nm dalga boylarındaki küçük soğurma bandı uyarılarak alınmıştır, ancak 514 nm’de floresans yapmadığı görülmüştür.

4CH₃TPP bileşiğinin doğrusal soğurma spektrumunda Soret bandındaki soğurma değeri 0,5 olacak şekilde konsantrasyonu ayarlanmıştır ve floresans spektrumu alınmıştır (Şekil 4.7). **OHBOD** bileşiğinin 523 nm dalga boyunda uyarma ile elde edilen floresans şiddeti bileşiğin şiddetli floresans yapmasından dolayı dedektör tarafından okunamamıştır. Bu yüzden floresans spektrumu cihazda floresans ışığının şiddetini %1’ine düşüren zayıflatıcı anlamına gelen %1 attenuator (att.) aparatı kullanılarak alınmıştır (Şekil 4.8).



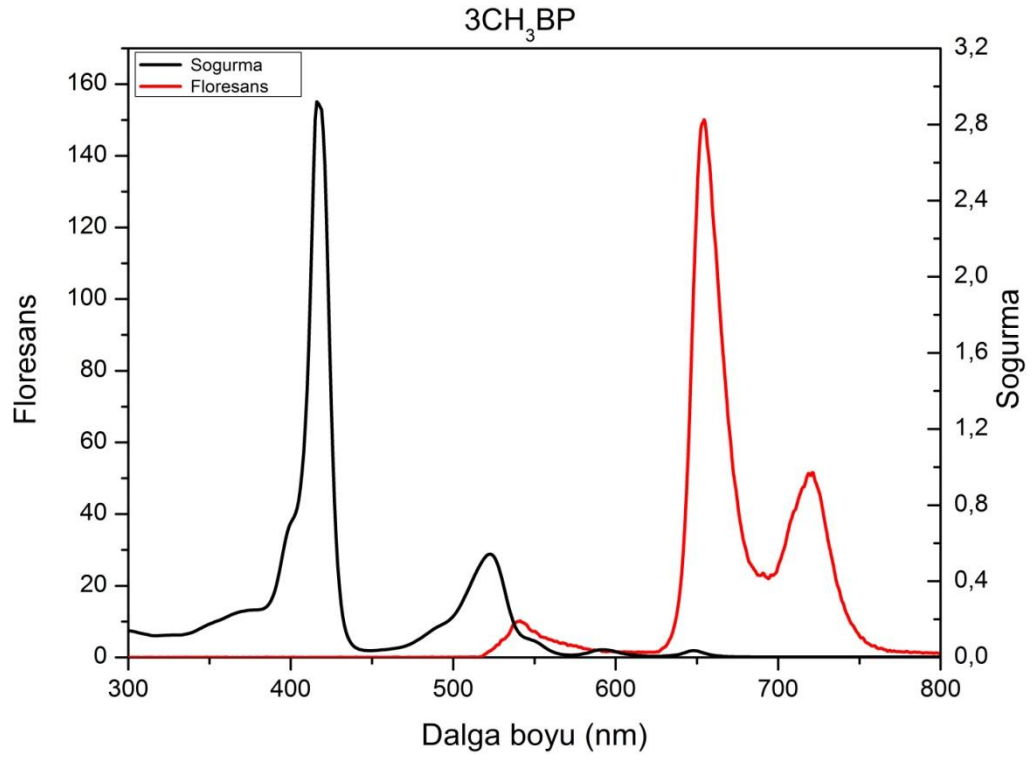
Şekil 4.7 **4CH₃TPP** bileşiğinin THF çözücüsündeki floresans spektrumu



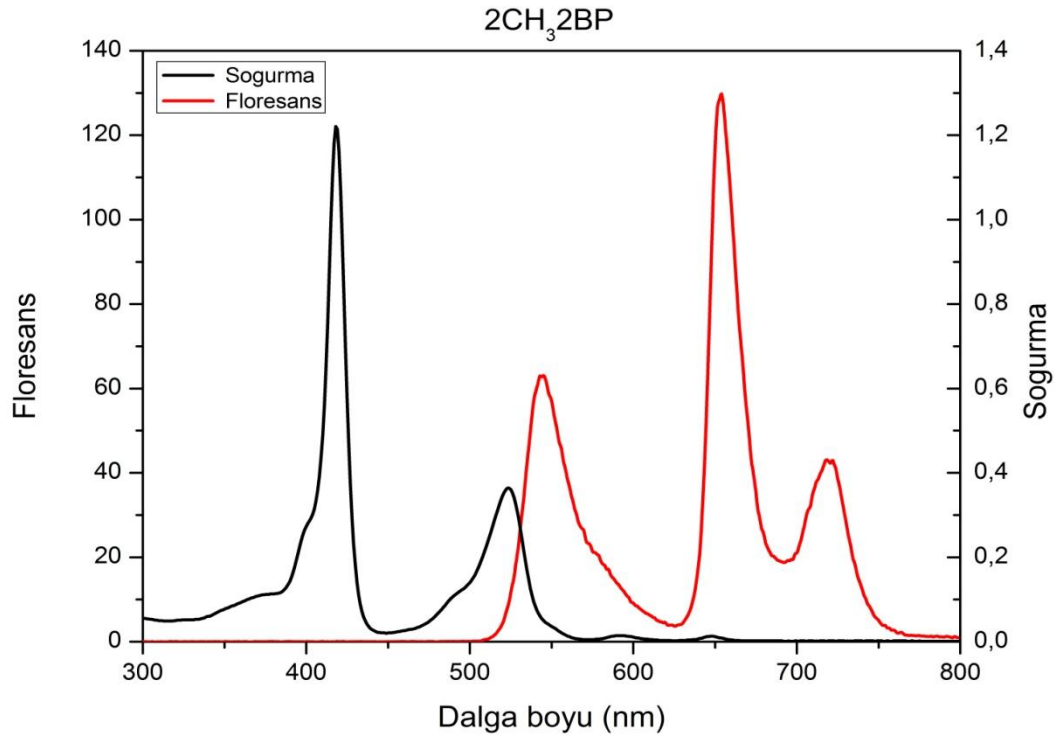
Şekil 4.8 **OHBOD** bileşiğinin THF çözücüsünde %1 zayıflatıcı kullanılarak alınan floresans spektrumu

4.3 Porfirin-BODİPY Bileşiklerinin Soğurma ve Floresans Spektrumlarının Birlikte İncelenmesi

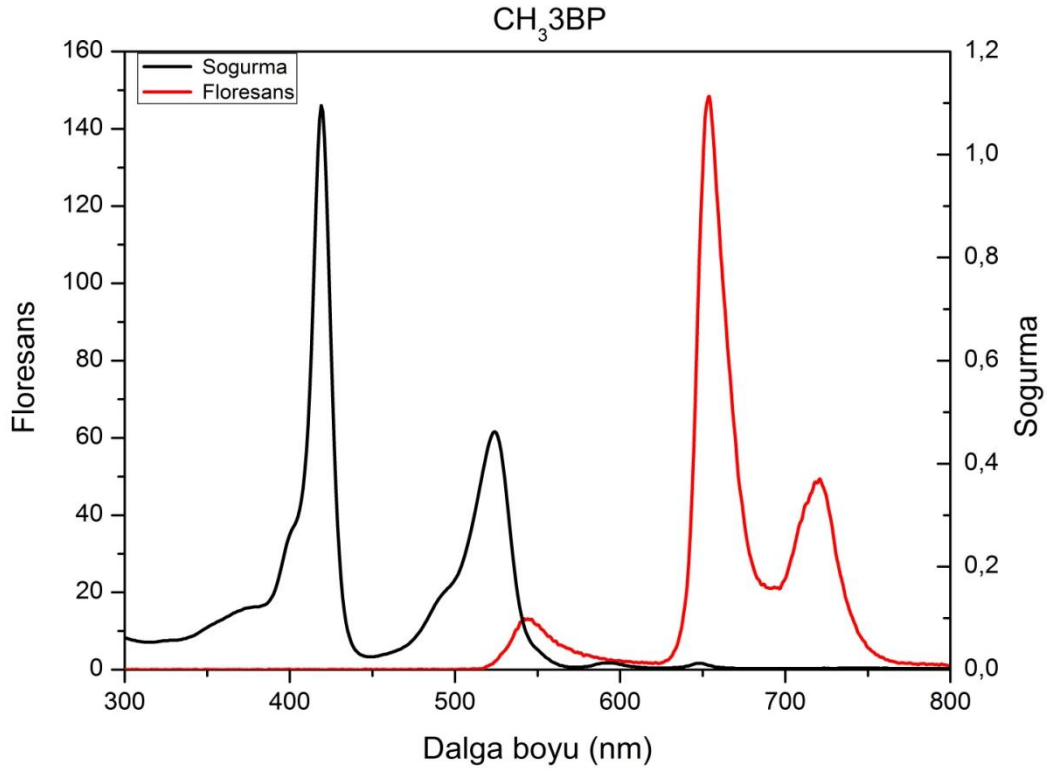
Porfirin-BODİPY bileşiklerinin doğrusal soğurma ve 524 nm civarındaki dalga boyu ile uyarılmalarıyla elde edilen floresans spektrumları üst üste çizdirilerek bu iki spektrumun çakışan bölgelerinin olup olmadığı incelendi (Şekil 4.9- 4.11).



Şekil 4.9 **3CH₃BP** bileşığının soğırma ve 523 nm dalga boylu ışıık ile uyarılma floresans spektrumu



Şekil 4.10 **2CH₃2BP** bileşığının soğırma ve 524 nm dalga boylu ışıık ile uyarılma floresans spektrumu



Şekil 4.11 **CH₃3BP** bileşiğinin soğurma ve 524 nm dalga boyulu ışık ile uyarılma floresans spektrumu

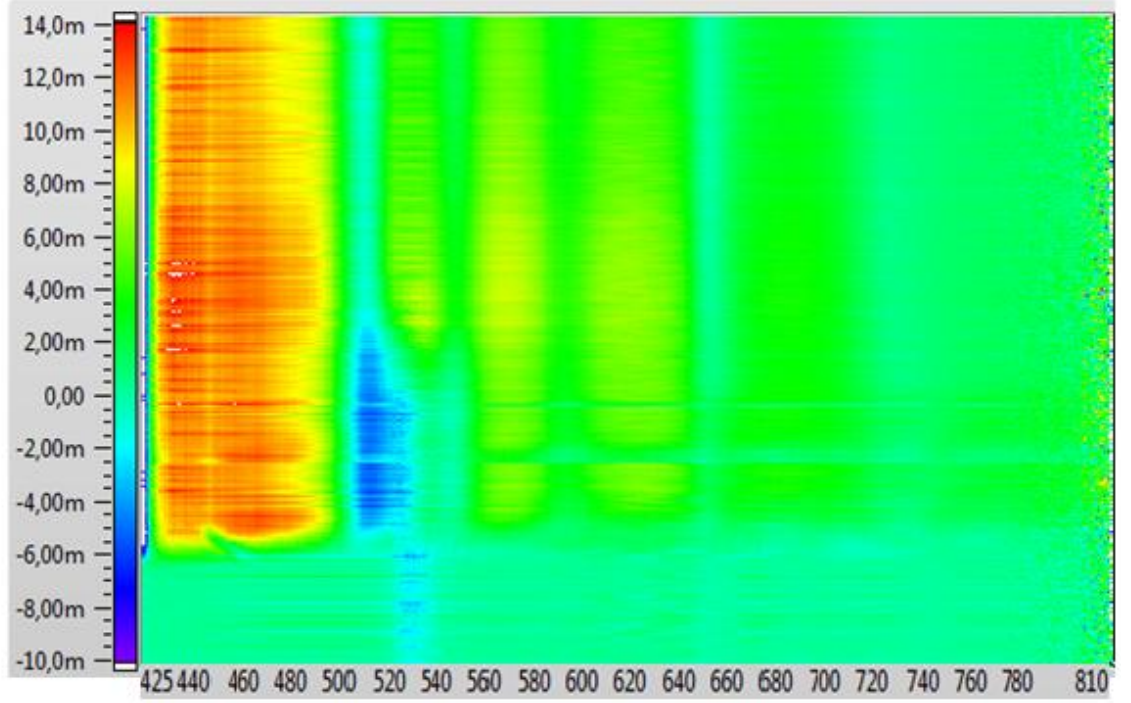
4.4 Bileşiklerin Pompa-Gözlem Deneyi Sonuçları

Bileşiklerin pompa-gözlem deneyleri 1 kHz frekansında ve 42 fs atma süreli lazer sistemi (Spectra Physics, Spitfire Pro XP, TOPAS) ile gözlem ışını beyaz ışık olacak şekilde yapıldı (Spectra Physics, Helios). Porfirin-BODİPY ve **4CH₃TPP** bileşikleri için 400 nm ve 525 nm dalga boyulu pompa ışını kullanıldı.

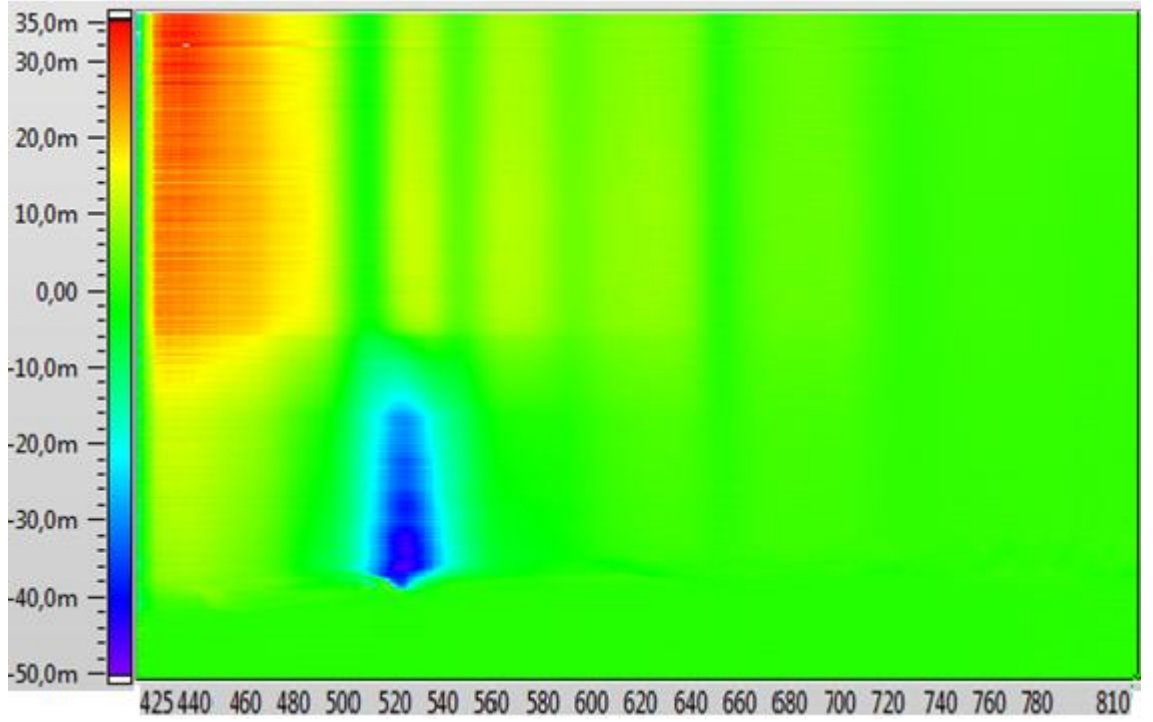
4.4.1 Porfirin-BODİPY bileşiklerinin pompa-gözlem deney sonuçları

Pompa-gözlem spektroskopisi deneyleri sonucunda zaman, dalga boyu ve şiddet içeren üç boyutlu (3D) grafikler elde edilmiştir. Bu üç boyutlu grafikler pompa ışını ile uyarılan elektronların gözlem ışını ile tekrar uyarılabileceği izinli seviyelerin dalga boyları (uyarılmış durum soğurmalarının dalga boyları) ve bu soğurmaların zamanla sönümleri hakkında bilgi verir. Porfirin-BODİPY bileşikleri 0,5 µJ enerjili ve 42 fs atma süreli pompa ışını için elde edilen üç boyutlu diyagramlar Şekil 4.12- 4.17’de verilmiştir. Bu

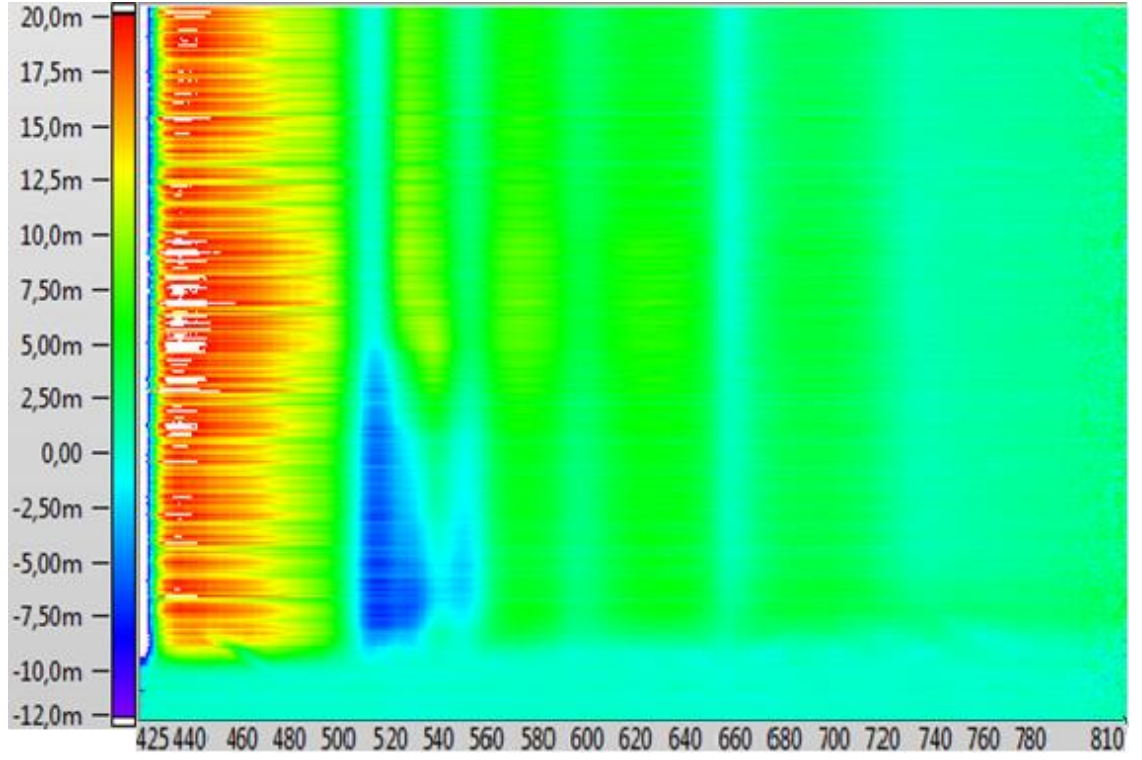
diyagramlarda yatay eksen dalga boyunu, dikey eksen zamanı ve renk ise şiddeti göstermektedir.



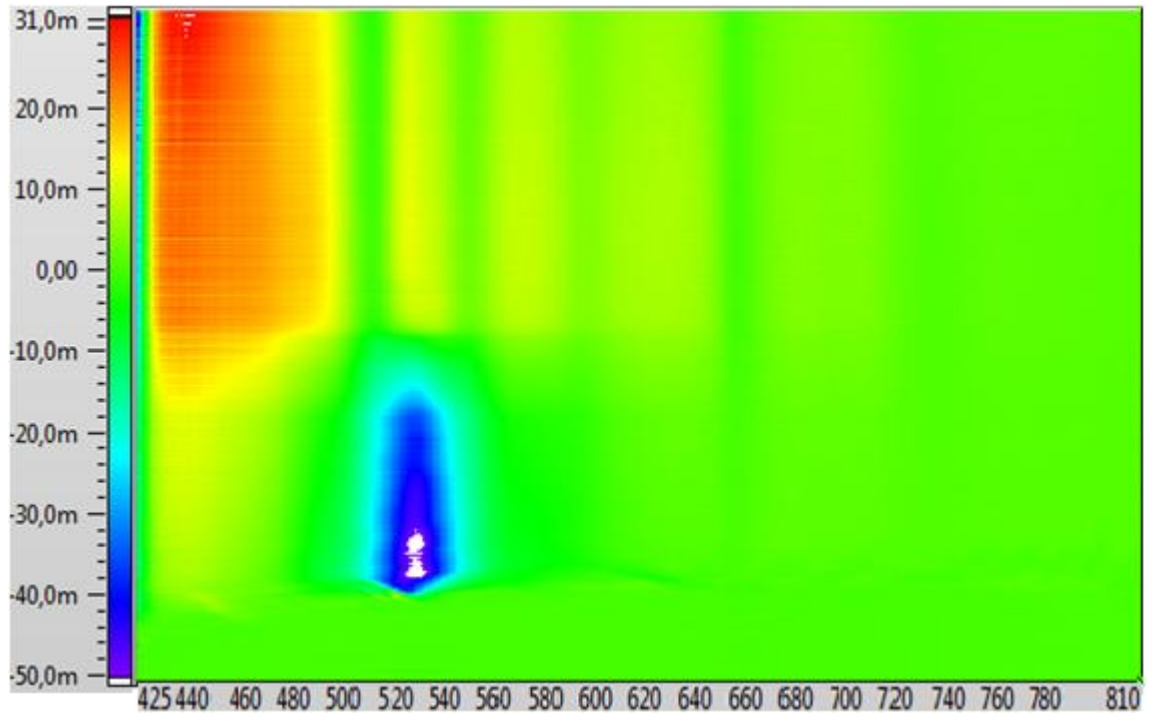
Şekil 4.12 **3CH₃BP** bileşiği için 400 nm dalga boylu pompa ışığında 3D diyagramı



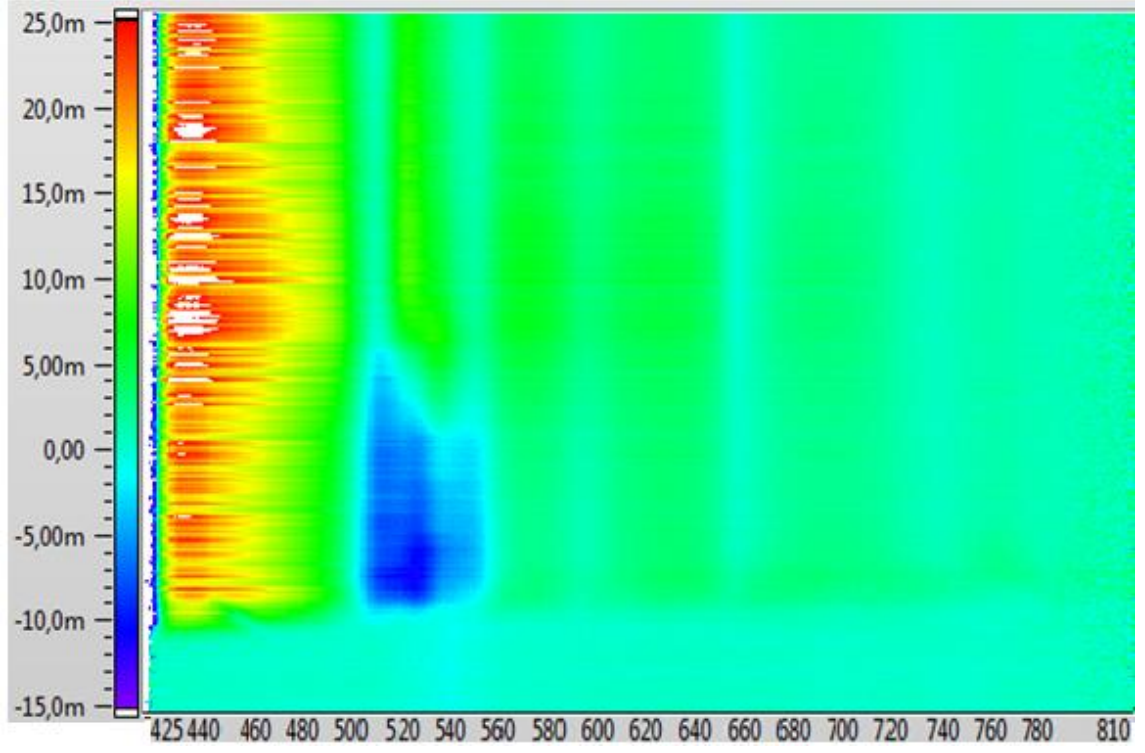
Şekil 4.13 **3CH₃BP** bileşiği için 525 nm dalga boylu pompa ışığında 3D diyagramı



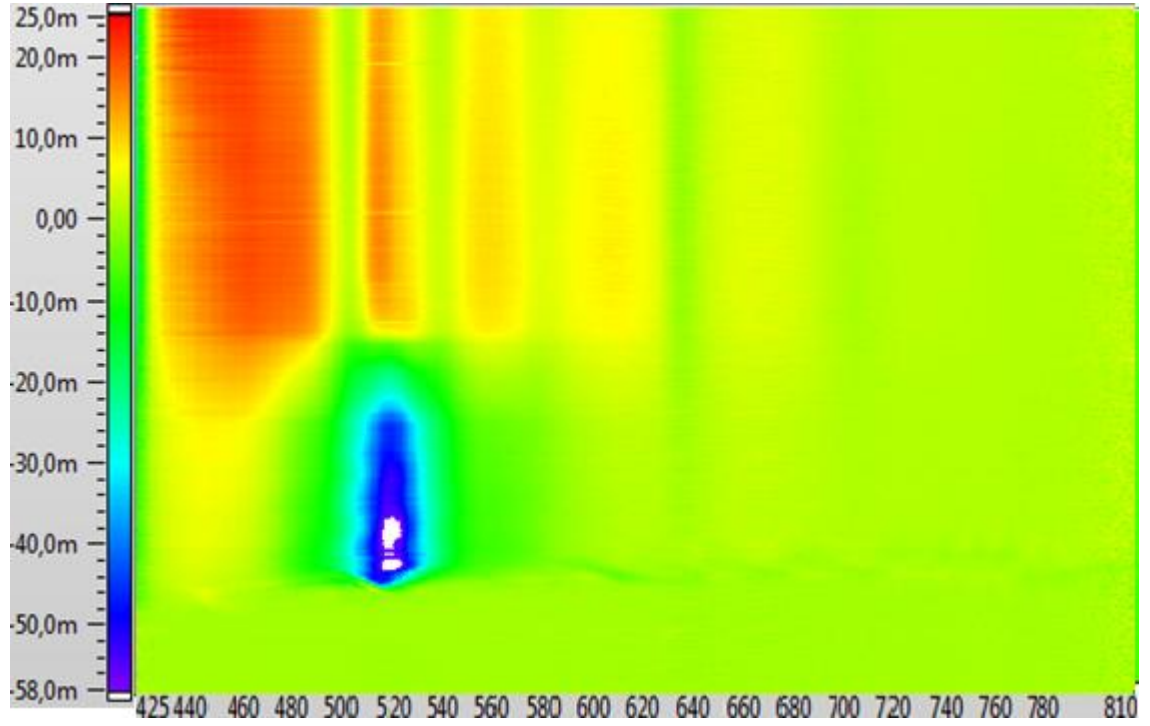
Şekil 4.14 **2CH₃2BP** bileşiği için 400 nm dalga boylu pompa ışınında 3D diyagramı



Şekil 4.15 **2CH₃2BP** bileşiği için 525 nm dalga boylu pompa ışınında 3D diyagramı

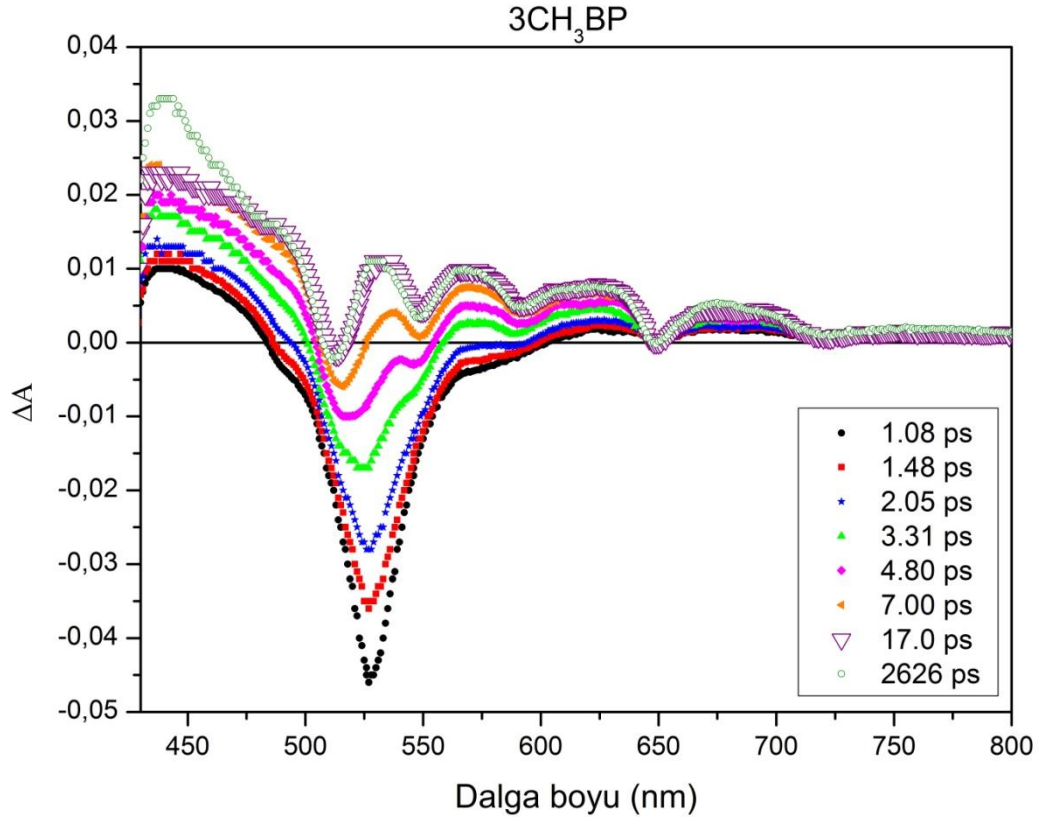


Şekil 4.16 CH₃3BP bileşiği için 400 nm dalga boylu pompa ışınında 3D diyagramı

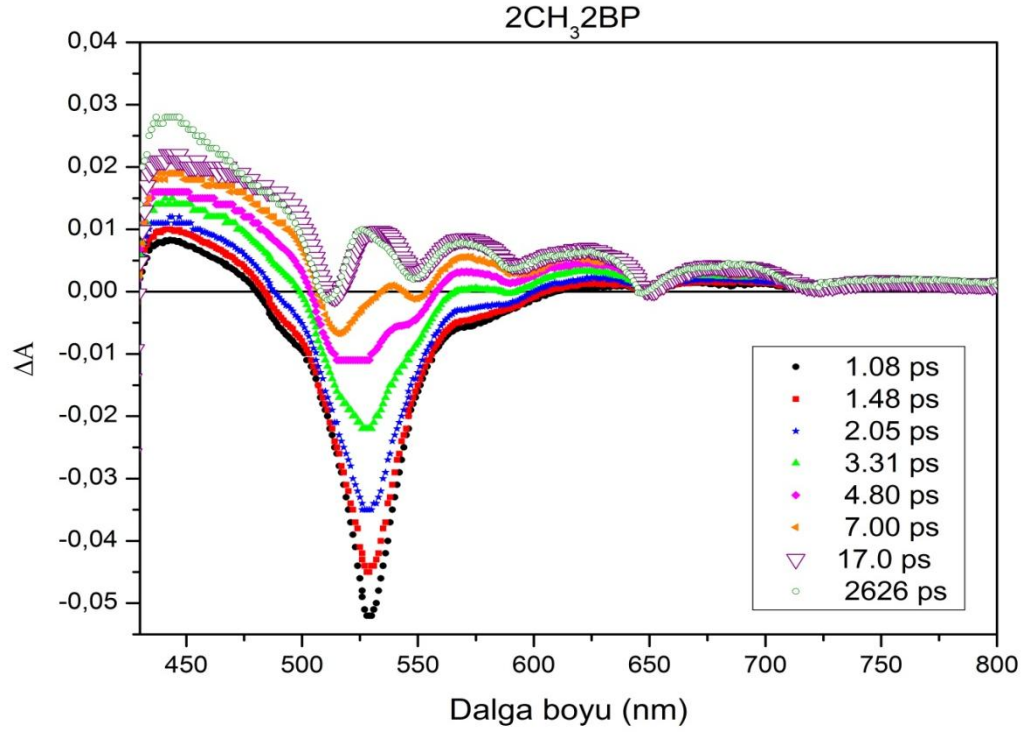


Şekil 4.17 CH₃3BP bileşiği için 525 nm dalga boylu pompa ışınında 3D diyagramı

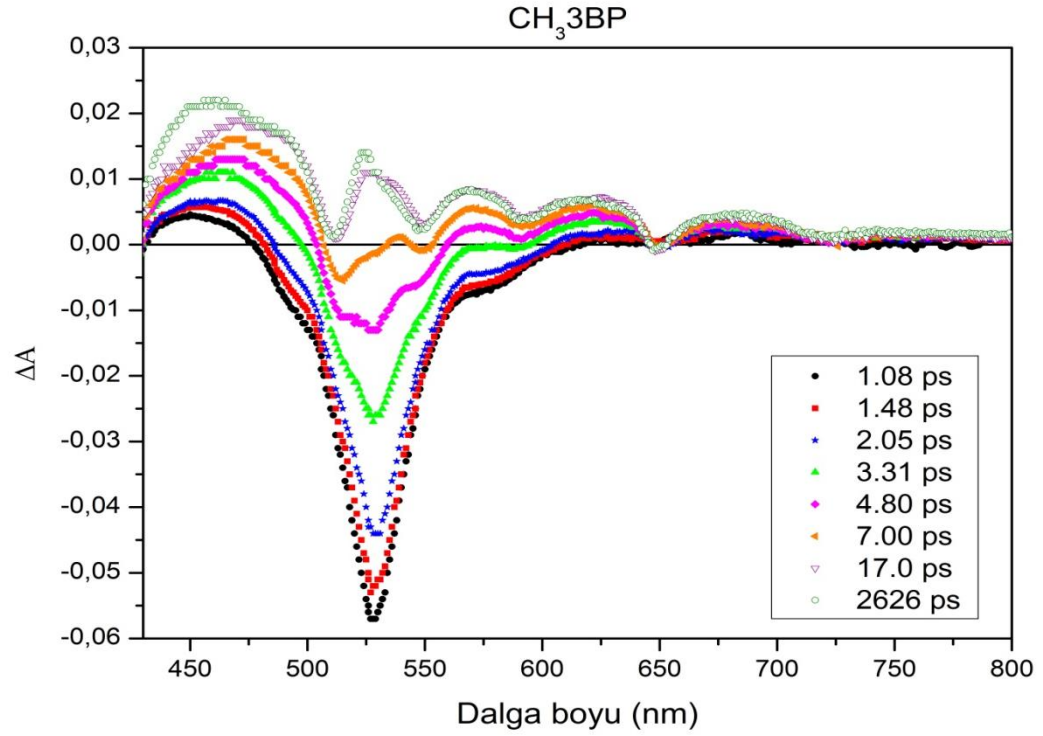
3CH₃BP, **2CH₃2BP** ve **CH₃3BP** bileşiklerinin 525 nm pompa dalga boyunda ve 0,5 μ J enerji ile yapılan deneylerinde elde edilen, gözlem ışınının farklı geciktirmeleri için dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafikleri Şekil 4.18-Şekil 4.20’de verilmiştir. Ayrıca 528 nm civarındaki negatif sinyaller için normalize doğrusal olmayan soğurmaların zamana bağlı değişimi Şekil 4.21’de yer almaktadır.



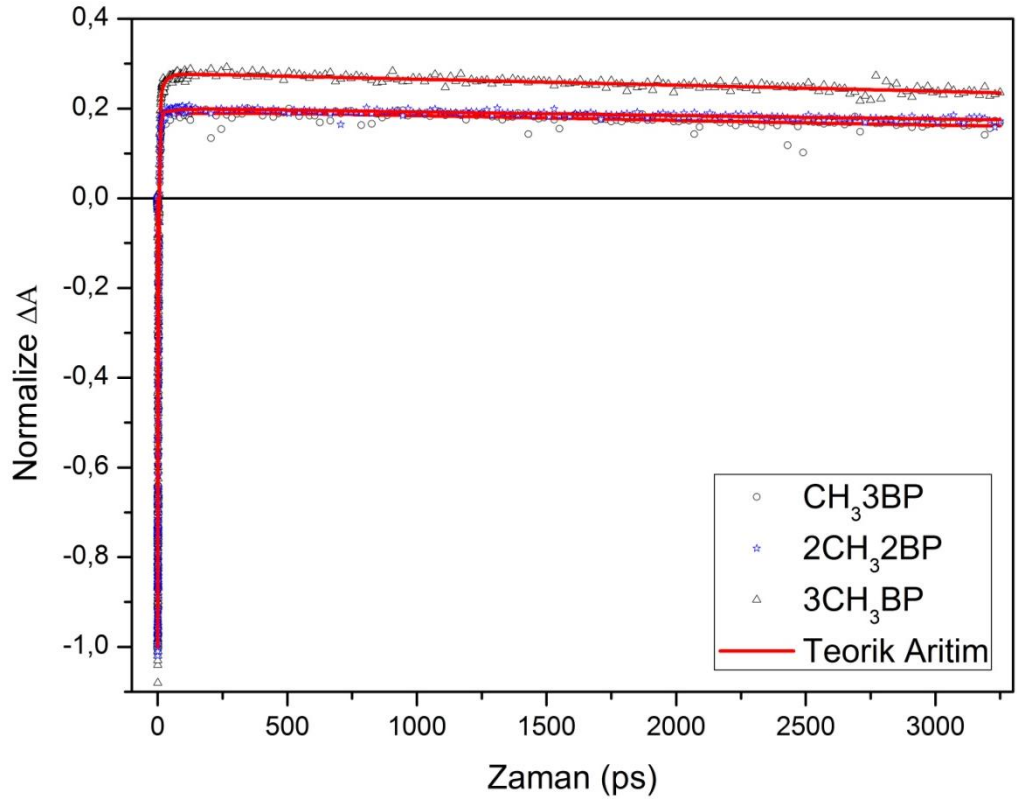
Şekil 4.18 **3CH₃BP** bileşiğinin 525 nm pompa dalga boyunda farklı zaman gecikmeleri için dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği



Şekil 4.19 **2CH₃2BP** bileşığının 525 nm pompa dalgı boyunda farklı zaman gecikmeleri için dalgı boyuna bağı doğrusal olmayan soğırma grafiğı



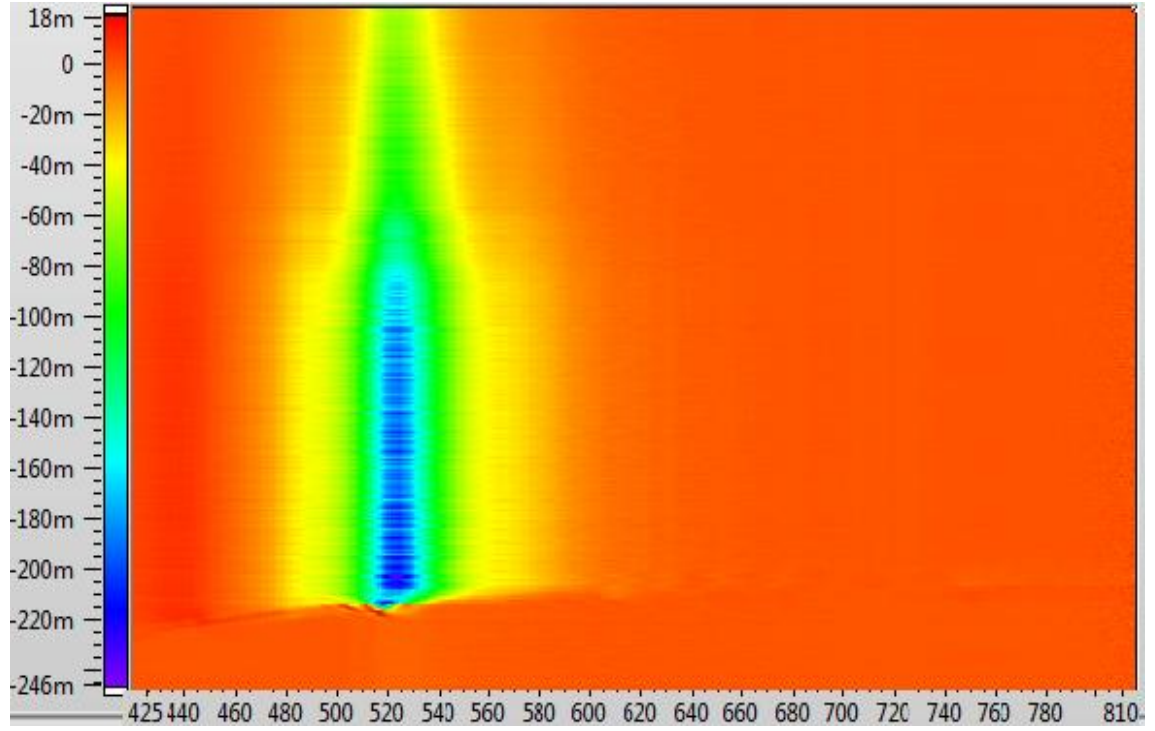
Şekil 4.20 **CH₃3BP** bileşığının 525 nm pompa dalgı boyunda farklı zaman gecikmeleri için dalgı boyuna bağı doğrusal olmayan soğırma grafiğı



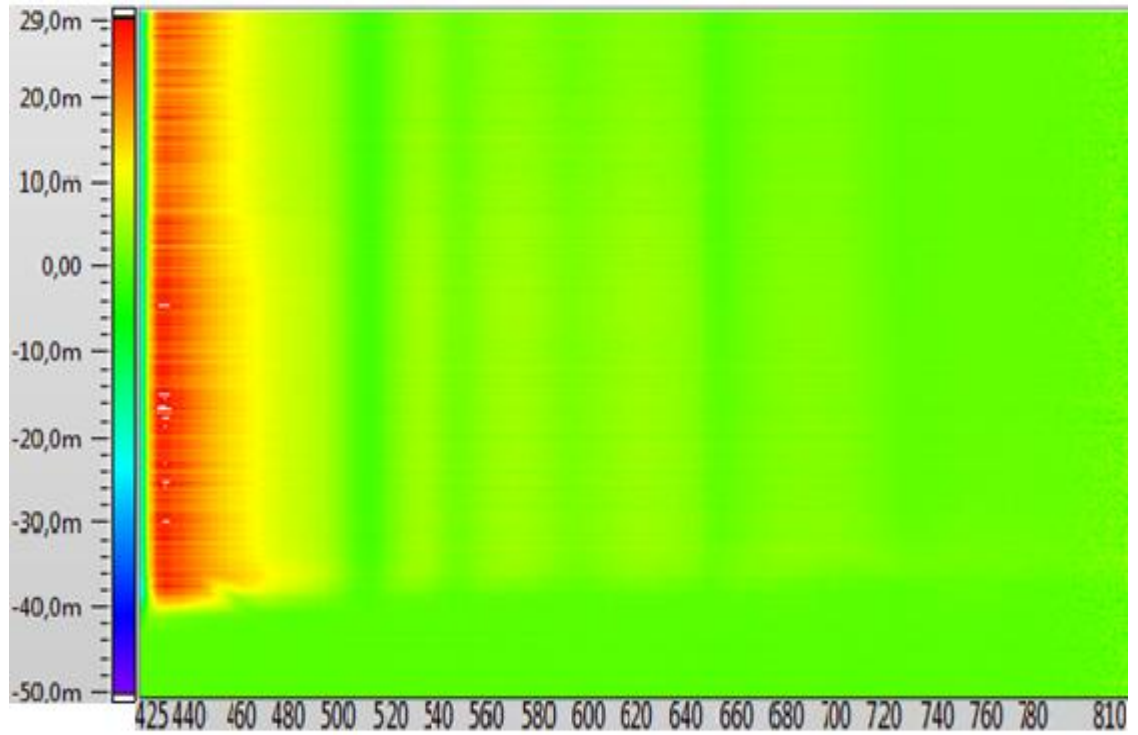
Şekil 4.21 528 nm civarındaki negatif sinyaller için normalize doğrusal olmayan soğurmaların zamana bağlı değişimi

4.4.2 Kontrol bileşiklerinin pompa-gözlem deney sonuçları

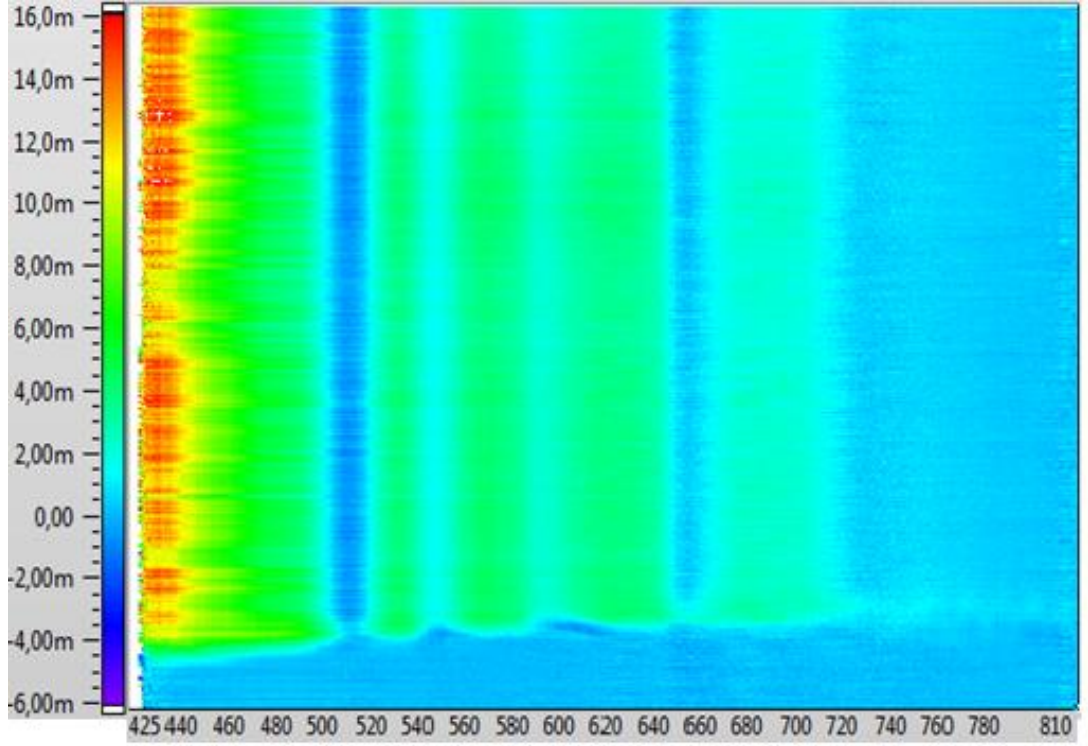
OHBOD ve **4CH₃TPP** bileşiklerinin doğrusal olmayan soğurma etkileri incelenmiştir ve elde edilen üç boyutlu diyagramlar Şekil 4.22-Şekil 4.24 verilmiştir. Şekil 4.25 ve Şekil 4.26’da ise 520 nm pompa dalga boyunda ve 0,5 μ J enerji ile yapılan deneylerde elde edilen, gözlem ışınının farklı geciktirmeleri için dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafikleri verilmiştir.



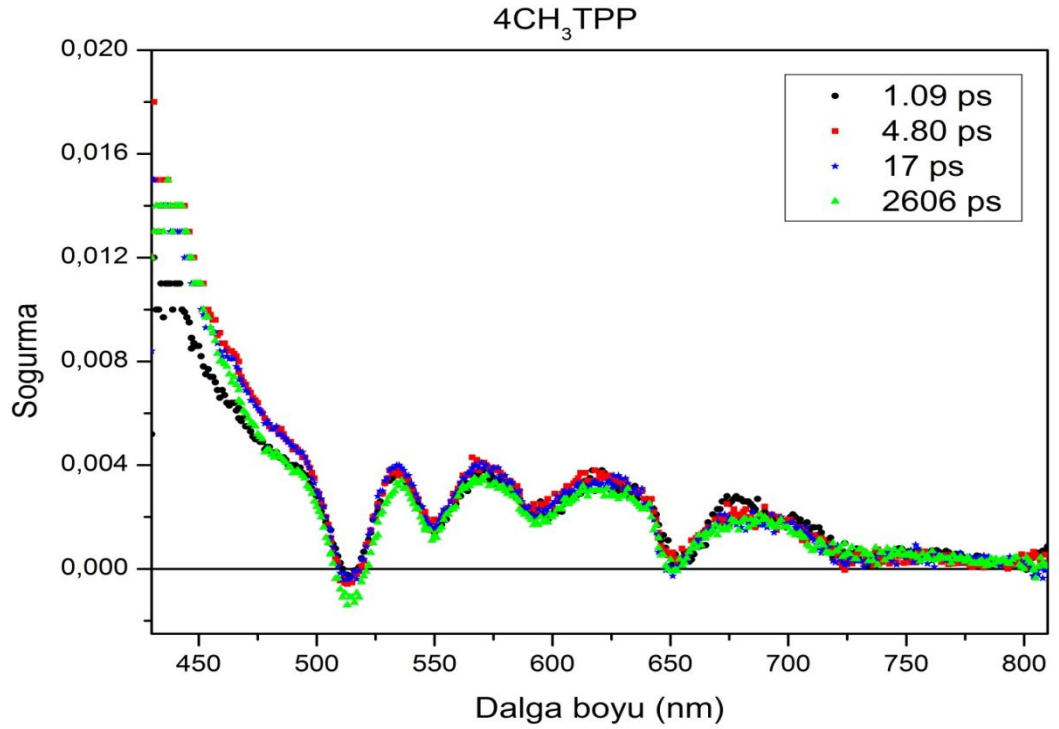
Şekil 4.22 **OHBOD** bileşiği için 520 nm dalga boylu pompa ışınında 3D diyagramı



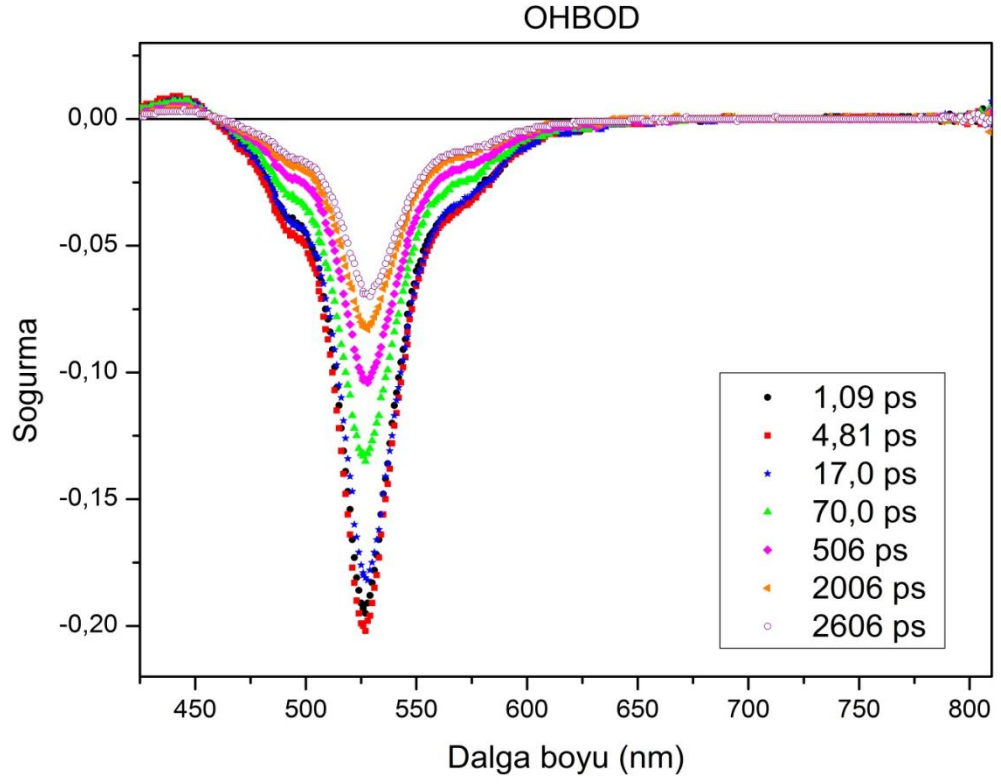
Şekil 4.23 **4CH₃TPP** bileşiği için 400 nm dalga boylu pompa ışınında 3D diyagramı



Şekil 4.24 **4CH₃TPP** bileşiği için 520 nm dalga boylu pompa ışınında 3D diyagramı



Şekil 4.25 **4CH₃TPP** bileşiğinin 520 nm pompa dalga boyunda farklı zaman gecikmeleri için dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği



Şekil 4.26 **OHBOD** bileşiğinin 520 nm pompa dalga boyunda farklı zaman gecikmeleri için dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği

5. TARTIŞMA VE SONUÇ

5.1 Soğurma Spektrumlarının Yorumlanması

Bu tez çalışmasında, ortası boş (ligand) haldeki porfirin halkasının meso pozisyonuna bir, iki ve üç tane BODİPY bileşiği eklenerek porfirin-BODİPY bileşikler elde edilmiştir. Ayrıca kontrol bileşiği olarak meso pozisyonuna 4 tane CH₃ yan grubu içeren porfirin bileşiği (**4CH₃TPP**) ve meso pozisyonunda bir tane hidroksi (-OH) yan grubu içeren BODİPY bileşiği (**OHBOD**) kullanılmıştır. Hem porfirin-BODİPY bileşiklerinin hem de kontrol bileşiklerinin soğurma spektrumları alınmıştır. Şekil 4.2’de görüldüğü üzere ligand haldeki **4CH₃TPP** bileşiğinin 417 nm’de kuvvetli Soret bandı ve 514 nm, 549 nm, 592 nm ve 648 nm’de ise daha zayıf 4 tane Q bandı vardır. Bu değer literatürde gözlenen değerler ile uyumludur (Lazarides vd. 2012). **OHBOD** bileşiğinin ise 524 nm dalga boyunda kuvvetli bir soğurma bandı vardır. Porfirin-BODİPY bileşiklerinin soğurma grafikleri Şekil 4.1’de verilmiştir ve Soret bantları **3CH₃BP** bileşiği için 416 nm’de, **2CH₃2BP** bileşiği için 418 nm’de ve **CH₃3BP** bileşiği için ise 419 nm’de ortaya çıkmıştır. Buna göre ligand haldeki porfirin kontrol bileşiğine göre BODİPY bağlı porfirin bileşiklerinde Soret bantları 1-2 nm’lik kırmızı veya mavi bölgeye kaymıştır. Porfirin-BODİPY bileşiklerinin diğer soğurma bantları ise sırasıyla **3CH₃BP** için 523nm, 592 nm ve 648 nm’de, **2CH₃2BP** için 524 nm, 591 nm ve 648 nm’de, **CH₃3BP** için ise 524 nm, 591 nm ve 648 nm’de ortaya çıkmıştır. Ortaya çıkan bu soğurma bantlarından 523-524 nm’de yer alan soğurma bantlarının BODİPY bileşiğinden gelen soğurma bandı olduğu düşünülmektedir. Ayrıca porfirine ait olan ve 514 nm civarında ortaya çıkan Q bandının BODİPY bileşiğinin 524 nm civarındaki soğurma bandı ile iç içe geçmesinden dolayı görülemediği düşünülmektedir. Bunun dışında ligand haldeki porfirinde var olan 549 nm’lik Q bandı ise porfirine BODİPY bileşiği eklenmesi ile kaybolmuştur. BODİPY bileşiğinden kaynaklanan 524 nm civarındaki soğurma bandı ile iç içe geçen bir Q bandı ve 549 nm’de görülen bir diğer Q bandının yok olması ile Q bandı sayısı porfirin-BODİPY bileşikler için ikiye düşmüştür. Porfirin-BODİPY bileşiklerindeki BODİPY sayısı arttıkça 523-524 nm var olan soğurma bandının şiddeti artmıştır.

5.2 Floresans Spektrumlarının Yorumlanması

Kontrol bileşiklerinin ve porfirin-BODİPY bileşiklerinin hem Soret bandı dalga boyunda hem de 523-524 nm dalga boylarında uyarılmalarıyla elde edilen floresans spektrumları alınmıştır. Buna göre **4CH₃TPP**'nin Soret dalga boyunda uyarılmasıyla 652 nm ve 720 nm'de floresans yaptığı görülmüştür (Şekil 4.7). 515 nm civarında uyarılma ile herhangi bir ışıma yapmadığı görülmüştür. **OHBOD** ise 524 nm'de uyarıldığında 542 nm civarında şiddetli bir ışıma yapmıştır (Şekil 4.8). Porfirin-BODİPY bileşikleri için Soret bandında uyarma ile elde edilen floresans sinyali **4CH₃TPP** kontrol örneği ile aynı dalga boyunda gözlemlenmiştir. Bu bileşikler 523 nm ve 524 nm'de uyarıldıklarında ise hem BODİPY bileşiğinden kaynaklanan 540 nm civarında floresans yaptıkları hem de porfirinden kaynaklanan 652 nm ve 720 nm civarında floresans yaptıkları görülmüştür. Bu bileşiklerin BODİPY'den kaynaklanan 548 nm civarındaki floresans şiddetleri **OHBOD** kontrol bileşiğinin aynı dalga boyundaki floresans şiddetine göre çok daha düşüktür. Buradaki sönümlenme miktarı **3CH₃BP** ve **CH₃3BP** bileşikleri için hemen hemen aynı olup yaklaşık olarak %99,6 kadardır. Ancak simetrik bir bileşik olan **2CH₃2BP** bileşiği için bu dalga boyunda (540 nm) floresans şiddeti diğer iki simetrik olmayan moleküle göre daha azdır ve sönümlenme miktarı yaklaşık olarak %98,2 kadardır. Literatürdeki porfirin-BODİPY bileşikleri için de BODİPY floresansının sönümlenmesi tüm çalışmalarda görülmüştür. BODİPY bileşiğinden kaynaklanan floresans sönümlenmesi ve porfirinden kaynaklanan ışımların ortaya çıkması BODİPY bileşiğinden porfirin bileşiğine bir enerji transferi olduğunu göstermektedir. Enerji transferinin var olduğundan emin olabilmek için **3CH₃BP** bileşiği BODİPY'nin soğurmasının olduğu ancak porfirinin soğurmasının olmadığı 485 nm dalga boyunda uyarılarak floresans ölçümü yapılmıştır. Elde edilen floresans spektrumu incelenerek 524 nm'deki uyarma ile elde edilen floresans spektrumu ile karşılaştırılmıştır (Şekil 4.6). Çünkü porfirinin 514 nm civarında az da olsa bir soğurma bandının var olduğu bilinmektedir ve 524 nm uyarması ile bu bandın uyarılıp uyarılmadığından emin olunmak istenmiştir. Sonuç olarak benzer etki gözlemlenmiş ve BODİPY bileşiğinden porfirine doğru bir enerji transferi olduğu görülmüştür.

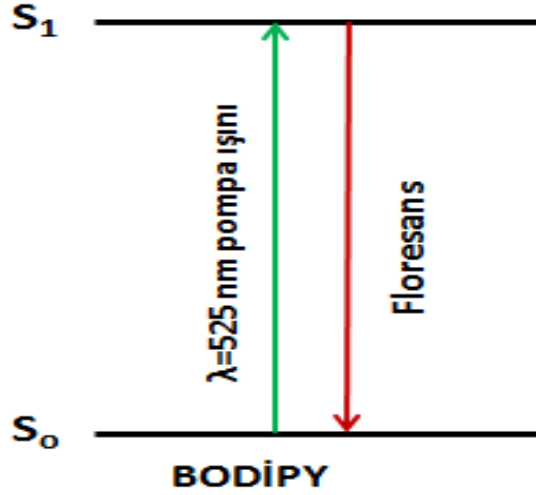
Enerji transferinin var olması için enerji transferi yapılan bileşiğin floresans spektrumu ile enerji transfer edilen bileşiğin soğurma spektrumundaki bantların spektral olarak üst üste çakışması gerekir. Bunu doğrulamak amacıyla 523-524nm’de uyarılarak floresans spektrumları elde edilen porfirin-BODİPY bileşikleri ile bu bileşiklerin soğurma spektrumları üst üste çizdirilmiştir (Şekil 4.9- 4.11). Buna göre floresans ve soğurma spektrumunda 520-560 nm dalga boyları arasında spektral olarak çakışan bölgeler olduğu görülmüştür.

Bu tez kapsamında kullanılan bileşiklerdeki porfirin halkası ile BODİPY bileşiklerinin farklı düzlemlerde oldukları bilinmektedir. Ayrıca porfirin halkasına hem BODİPY hem de metil (CH₃) yan grupları fenil halkaları ile bağlanmıştır. Bileşikteki her bir grup tek bağlar üzerinde belli oranda dönebilir, ancak yan gruplar bu dönmeyi engelleyerek sadece eğilmelerin olmasını sağlar (Gündüz, N. vd. 1999). Tez kapsamındaki bu bileşikteki gruplar için de sadece eğilmeler söz konusu olduğundan BODİPY ile porfirin hiçbir zaman aynı düzleme gelemez, bunun sonucu olarak moleküler orbitalleri de üst üste çakışamaz. Bu sebeple enerji transferi elektron değişimine dayalı olan Dexter enerji transferi yoluyla olamaz. Tez kapsamındaki bileşiklerdeki BODİPY bileşiğinden porfirin bileşiğine enerji transferi Förster rezonans enerji transferi (FRET) mekanizması ile gerçekleşmektedir. BODİPY bileşiğinin floresansının sönümlenmesi ve bileşiklerdeki BODİPY floresansı ile porfirin soğurma bantlarının belli bölgelerdeki spektral olarak üst üste çakışması da FRET olayını desteklemiştir. Enerji transferinin daha iyi anlaşılması için pompa-gözlem deneyleri yapılmıştır.

5.3 Pompa-Gözlem Spektroskopi Deney Sonuçlarının Yorumlanması

Porfirin-BODİPY bileşiklerindeki enerji transferi ve uyarılmış durum ömürlerinin bulunabilmesi için pompa-gözlem spektroskopi deneyleri yapılmıştır. Hem porfirinin Soret bandının uyarılması hem de BODİPY bileşiğinin soğurma bandının uyarılabilmesi için deneylerde pompa dalga boyu 400 nm ve 525 nm olarak seçildi. **OHOD** kontrol bileşiğinin 520 nm pompa dalga boyu ile yapılan deneylerinde **OHOD** bileşiğinin S₁ bandının uyarıldığı ve daha sonra ise S₁ seviyesinden temel enerji seviyesine floresans yaparak elektronların fazla enerjilerini geri verme yoluyla döndüğü gözlemlenmiştir.

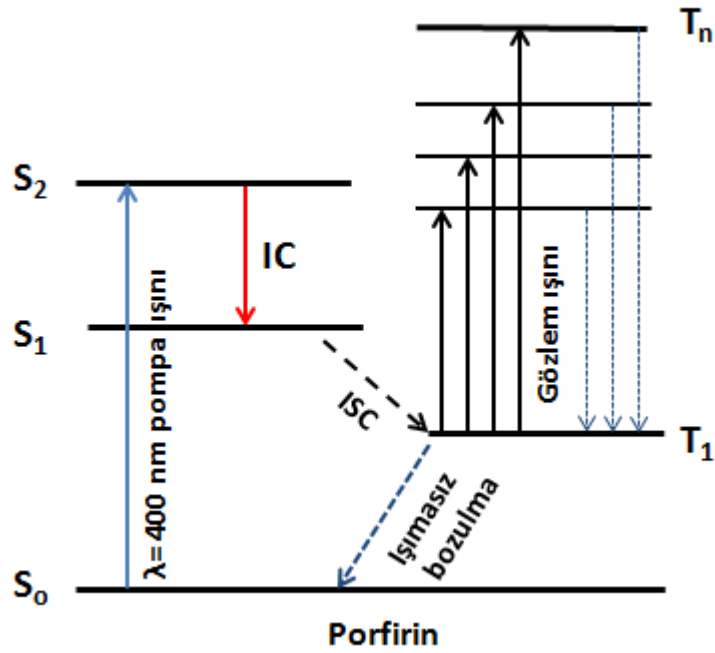
OHOD kontrol bileşiminin buna bağlı olarak enerji diyagramı Şekil 5.1’de gösterilmiştir.



Şekil 5.1 **OHOD** bileşiminin enerji diyagramı

4CH₃TPP kontrol bileşiminin 400 nm pompa dalga boyu ile yapılan deneyleri sonucunda beklendiği gibi porfirinin Soret (S_2) bandının uyarıldığı görülmüştür ve porfirinin doğrusal olmayan soğurma bantlarının şiddetinde zamanla herhangi bir değişim gözlenmemiştir. Elektronlar kararsız haldeki S_2 bandından S_1 bandına geçiş yapmıştır ve daha sonra sistemler arası geçiş yoluyla T_1 triplet enerji seviyesine geçmiştir. Bu elektronlar gözlem ışını ile yüksek enerjili triplet enerji seviyelerine çıkarılmıştır. Şekil 4.23’te görülen 3D pompa-gözlem diyagramlarındaki yaklaşık olarak 520-720 nm dalga boyları arasında görülen uzun ömürlü doğrusal olmayan soğurmalar ve 420 nm civarındaki doğrusal olmayan soğurma sinyali T_1 - T_n triplet enerji seviyesi geçişlerine işaret etmektedir. 520-720 nm dalga boyları arasında görülen uzun ömürlü (yaklaşık 3 ns) soğurmaların şiddetlerinin düşük olmasının nedeni ise T_1 - T_n geçişleri dışında aynı zamanda bir süre sonra T_n enerji seviyesinden daha düşük triplet enerji seviyelerine elektronların inmesi şeklinde açıklanabilir. Yani yüksek enerjili triplet enerji seviyelerine elektronlar çıkarken, aynı zamanda bu enerji seviyelerinden daha düşük enerjili triplet enerji seviyelerine de inişler olur. Buna göre **4CH₃TPP** kontrol bileşiminin 400 nm dalga boylu pompa ışını ile uyarılmasıyla ortaya çıkan enerji diyagramı Şekil 5.2’de verilmiştir. **4CH₃TPP** kontrol bileşiminin 525 nm pompa dalga

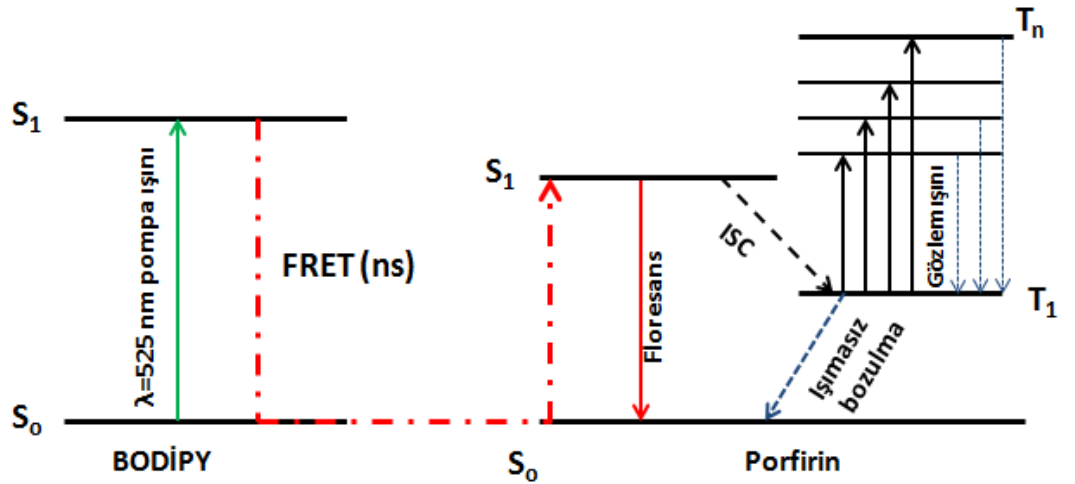
boyu ile yapılan deneylerinde ise porfirinin o dalga boyu yakınında soğurma bandı olduğundan bu bandın çok küçük bir miktar doyurulduğu görülmüştür. Bunun dışında gözlemlenen etkiler 400 nm pompa dalga boyu ile yapılan deneyler ile benzer sonuçlar içermektedir. Ayrıca kontrol bileşikleriyle yapılan bu deneyler sonucu 520-720 nm dalga boyları arasında görülen pozitif sinyaller sadece porfirin moleküllerinde ortaya çıkmıştır ve BODİPY molekülünde ise bu sinyaller gözlenememiştir.



Şekil 5.2 **4CH₃TPP** bileşiğinin 400 nm pompa ışını ile uyarılması ile elde edilen enerji diyagramı

Farklı sayıda BODİPY içeren Porphirin-BODİPY bileşikleriyle için 400 nm pompa dalga boyları ile yapılan deneylerinde birbirine benzer sonuçlar elde edilmiştir. 400 nm pompa dalga boyu ile uyarılan bileşiklerde 515 nm civarında yani porfirinin zayıf bir soğurmasının var olduğu dalga boyunda çok zayıf negatif sinyal görülmüştür. Bunun anlamı porfirinin bu soğurma bandının doyurulduğudur. Zamanla beraber bu doyurma yok olmuş ve porfirinin doğrusal olmayan soğurma sinyal şiddetleri de bir miktar artış göstermiştir.

Farklı sayıda BODİPY içeren Porfirin-BODİPY bileşikleri için 525 nm pompa dalga boyları ile yapılan deneylerinde de yine birbirine benzer sonuçlar elde edilmiştir. Bu dalga boyundaki uyarma ile BODİPY'nin 528 nm civarındaki soğurma bandında negatif bir sinyal gözlenmiş, yani BODİPY'nin bu soğurma bandı doyurulmuştur. Bu negatif sinyal şiddeti porfirin-BODİPY bileşiklerindeki BODİPY sayısı arttıkça bir miktar artış göstermiştir. Bu durum daha önceden doğrusal soğurma spektrumu sonucunda sözü edilen BODİPY sayısının arttıkça BODİPY'den kaynaklanan soğurma bandının şiddetinin arttığı sonucu ile uyumludur. Bu negatif sinyal zamanla azalmıştır, bununla beraber porfirinin doğrusal olmayan soğurma sinyalleri ortaya çıkmaya başlamıştır. Ayrıca 528 nm'deki negatif sinyalin zamanla azalıp yok olması ile beraber 420 nm civarındaki doğrusal olmayan soğurma sinyali giderek artış göstermiş ve bant bir miktar genişlemiştir. Ayrıca **4CH₃TPP** kontrol bileşiğinde olduğu gibi 520-720 nm dalga boyları arasında doğrusal olmayan soğurma sinyalleri ortaya çıkmıştır (Şekil 4-18-4.20). Bu durum triplet enerji seviyesine geçişi işaret etmektedir (T_1 - T_n). BODİPY'nin soğurma bandındaki negatif sinyalin zamanla yok olup yerine porfirinin doğrusal olmayan soğurma sinyallerinin ortaya çıkması BODİPY'den porfirine doğru bir enerji transferinin var olduğunu göstermektedir. Buna göre enerji diyagramı Şekil 5.3'deki gibi çizilebilir.



Şekil 5.3 Porfirin-BODİPY bileşiklerindeki enerji transferi diyagramı

Bu enerji diyagramından da anlaşılacağı ve daha önceden de bahsedildiği üzere BODİPY bileşiği 525 nm pompa ışınına maruz kaldığında BODİPY'nin S_1 enerji seviyesi uyarılır. Bu enerji daha sonra FRET enerji transferi yoluyla porfirinin S_1 enerji

seviyesini uyarır. Bu enerji transferi çok kısa sürelidir. **3CH₃BP** bileşiğinde yaklaşık 22 ps, **2CH₃2BP** ve **CH₃3BP** bileşiklerinde ise yaklaşık 3,5 ps'dir. Artan BODİPY sayısı ile enerji transferinin hızlandığı görülmüştür. Bunun nedeni BODİPY sayısı artınca BODİPY bantlarının genişlemesi ve bu bantların porfirinin bantlarına yaklaşmasıdır; FRET olayı birbirine yakın bu bantlar arasında daha hızlı gerçekleşir. Literatürde buna benzeyen fakat BODİPY'nin porfirine fenil halkalar ile değil siyanürik klorid bağ ile bağlandığı bileşikteki enerji transferi ise yaklaşık 34 ps'dir (Lazarides vd. 2012). Bu tez çalışması kapsamında, literatürde var olan porfirin-BODİPY bileşiklerindeki porfirin ve BODİPY arasındaki bağ daha kısa tutularak ve BODİPY sayısı artırılarak daha hızlı bir enerji transferi elde edilmiştir. Diğer taraftan enerji transferi sonucunda porfirinin S₁ enerji seviyesinden elektronların sistemler arası geçiş (Intersystem Crossing, ISC) ile T₁ enerji seviyesine geçtiği pompa-gözlem spektroskopisinde 420 nm civarında gözlemlenen doğrusal olmayan soğurma sinyali olarak gözlemlenmiştir. Deney verilerinin arıtımı ile buradaki doğrusal olmayan soğurma sinyali için çok uzun ömür (3ns'den büyük) süresine rastlanmıştır. Bu uzun ömür aynı zamanda triplet enerji seviyesine geçişin olduğunu da kanıtlamaktadır.

KAYNAKLAR

- Allik, T.H., Hermes, R.E., Sathyamoorthi, G. and Boyer, J.H. 1994. Spectroscopy and Laser Performance of New BF₂-Complex Dyes in Solution. SPIE Proceedings: Visible and UV Laser Vol. 240; pp. 2115.
- Atkins, P.W. 1986. Physical Chemistry. Oxford University Press, New York.
- Boyd, R. W. 1992. Nonlinear Optics. Academic Press, New York.
- Chirio-Lebnun M. C., Prats, M. 1998. Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET): Theory and Experiments. Biochem. Edu. 26, 320-323.
- Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W. and Weinreich, G. 1961. Generation of Optical Harmonics. Phys. Rev. Lett. 7, 118-119.
- Hussain, S. A. 2007. An Introduction to Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET). Tripura University, Tripura, India.
- Göppert, M. 1931. Über Elementarakte mit Zwei Quantensprüngen Ann. Phys. 401, 273-294.
- Gündüz, N., Gündüz, T. and Hayvalı, M. 1999. Titrations in Non-Aqueous Media: Potentiometric Investigation of Symmetrical and Unsymmetrical Tetra-Aryl Porphyrins with 4-Nitrophenyl and 4-Aminophenyl Substituents in Nitrobenzene Solvent. Talanta, 48, 71-79.
- Kadish, K. M., Smith, K. M. and Guillard, R. 2000. The Porphyrin Handbook. Academic, New York, USA.
- Kaiser, W. and Garrett, C. G. B. 1961. Two-photon excitation in CaF₂:Eu²⁺ Phys. Rev. Lett. 7, 229 – 231.
- Killoran, J., Allen, L., Gallagher, J. F, Gallagher, W. M. and O'Shea Donal F. 2002. Synthesis of BF₂ Chelates of Tetraarylazadipyrromethenes and Evidence for Their Photodynamic Therapeutic Behaviour. Chem. Commun.pp.1862–1863.
- Küçüköz, B. 2012. Aza-BODİPY Bileşiklerinin Ultra Hızlı Spektroskopik Özelliklerinin İncelenmesi. 33, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Ankara.

- Lazarides, T., Kuhri, S., Charalambidis, G., Panda, M. K., Guldi, D. M. and Coutsolelos, A. G. 2012. Electron vs Energy Transfer in Arrays Featuring via a Phenolate or Benzoate Bridge. *Inorg. Chem.* 51, 4193-4204.
- Lee, C. Y. and Hupp, J. T. 2010. Dye Sensitized Solar Cells: TiO₂ Sensitization with a BODIPY-Porphyrin Antenna System. *Langmuir*, 26, 3760–3765.
- Maligaspe, E., Kumpulainen, T., Subbaiyan, N. K., Zandler, M. E., Lemmetyinen, H., Tkachenko, N. V. and D'Souza, F. 2010. Electronic Energy Harvesting Multi BODIPY-Zinc Porphyrin Dyads Accommodating Fullerene as Photosynthetic Composite of Antenna-Reaction Center. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12. 7434-7444
- Sarikaya, Y. 2000. *Fizikokimya*. Gazi Kitabevi, Ankara.
- Senge, M. O., Fazekas, M., Notaras, E. G. A., Blau, W. J., Zawadzka, M., Locos, O. B. and Mhuirheartaigh, E. M. N. 2007. Nonlinear Optical Properties of Porphyrins. *Adv. Mater.* 19, 2737-2774.
- Sugimoto, H., Muto, M., Tanaka, T. and Osuka, A. 2011. Synthesis of BODIPY-Appended Subporphyrins. *Eur. J. Org. Chem.* Volume 2011, 71–77.
- Sutherland, R. L., McLean D. G. and Kirkpatrick, S. 2003. *Handbook of Nonlinear Optics*. Marcel Dekker Press.
- Treibs, A. and Kreuzer, F.-H. 1968 Difluoroboryl-Komplexe von Di- und Tripyrrylmethenen *Liebigs Ann. Chem.* Vol: 718, pp:208-223
- Van Der Meer, B. W., Coker, G. and Chen, S. Y. S. 1994. *Resonance Energy Transfer: Theory and Data*. VCH, New York.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Yusuf TUTEL
Doğum Yeri/ Tarihi : Ankara, 18 Ekim 1988
Medeni Hali : Bekâr
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Ankara Aydınlikevler Lisesi (Y.D.A) (2006)
Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği
Bölümü (2011)
Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği
Anabilim Dalı (Eylül 2011-Temmuz 2013)