ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FENBİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

GÜMÜŞ NANOPARÇACIKLAR ve BU NANOPARÇACIKLAR ÜZERİNE TUTUNAN ORGANİK BOYALAR ARASINDAKİ ENERJİ GEÇİŞLERİNİN İNCELENMESİ

Jale YALÇIN

FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

ANKARA
2019

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Jale YALÇIN tarafından hazırlanan "**Gümüş Nanoparçacıklar ve Bu Parçacıklar Üzerine Tutunan Organik Boyalar Arasındaki Enerji Geçişlerinin İncelenmesi**" adlı tez çalışması 09/09/2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. H. Gül YAĞLIOĞLU
Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Jüri Üyeleri:

Başkan: Prof. Dr. Aytunç ATEŞ
Yıldırım Beyazıt Üniversitesi Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Mustafa HAYVALI
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. H. Gül YAĞLIOĞLU
Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Özlem YILDIRIM
Enstitü Müdür Vekili

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

09.09. 2019



Jale YALÇIN

ÖZET

GÜMÜŞ NANOPARÇACIKLAR ve BU NANOPARÇACIKLAR ÜZERİNE TUTUNAN ORGANİK BOYALAR ARASINDAKİ ENERJİ GEÇİŞLERİNİN İNCELENMESİ

Jale YALÇIN

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. H. Gül YAĞLIOĞLU

Bu çalışmada farklı organik boya çeşitlerinin gümüş nanoparçacıklar üzerine tutunması, gümüş nanoparçacıklar ile üzerlerine tutunan boya molekülleri arasındaki enerji geçişleri ve bu enerji geçişlerinin ultra hızlı ömürlere etkileri incelenmiştir. Bahsedilen enerji geçişleri sayesinde gümüş nanoparçacıklar ve organik boyalar arasındaki plazmon dalgalarının uyarılıp uyarılamadığı irdelenmiştir.

Enerji geçişlerini incelemek için ultra hızlı pompa-gözlem spektroskopi tekniği kullanılmıştır. Bu tez kapsamında THPP porfirin, Sch-3,4-OH BODIPY, PIC boyaları kullanılmıştır. Gümüş nanoparçacık-THPP boyası sisteminin zayıf çiftlenme özelliği gösterdiği görülmüş ve sonuçların literatürle uyumlu olduğu anlaşılmıştır. Bu yapılan çalışmanın ardından boya moleküllerinin nanoparçacığa daha iyi tutunarak çiftlenme etkisinin arttırılması amacıyla gümüş nanoprizma kullanılmasına karar verilmiştir. Kullanılan nanoprizmalarının maksimum doğrusal soğurma bandına uygun olarak Sch 3,4-OH BODIPY organik boyası kullanılmıştır. Yapılan deneylerde boya derişimi arttırılmış ve çiftlenme üzerine etkisi incelenmiştir. Fakat artan boya derişimine karşılık çiftlenmede bir değişim gözlenememiştir. Bu durumun Sch 3,4-OH BODIPY boyasının topaklanma özelliği gösterememesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu nedenle güçlü çiftlenme etkisi görülebilmesi için topaklanma özelliği gösteren PIC boyasının kullanılmasına karar verilmiştir. PIC boyasının topaklanmış halinin doğrusal soğurma spektrumunun maksimumunda soğurması olan nanoprizmalar satın alınmıştır ve bu malzemeler ile yapılan çalışmalarda güçlü çiftlenme etkisi gözlenmiştir.

Eyül 2019 61 sayfa

Anahtar Kelimeler: Gümüş Nanoparçacık, Doğrusal Olmayan Optik, Uyarılmış Soğurma, Pompa-Gözlem Spektroskopi Tekniği, Ultrahızlı Spektroskopi Tekniği.

ABSTRACT

INVESTIGATION OF ENERGY TRANSITIONS BETWEEN SILVER NANOPARTICLES AND ORGANIC DYES ON THE NANOPARTICLES

Jale YALÇIN

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

Supervisor: Prof. Dr. H. Gül YAĞLIOĞLU

In this study, adsorption of various organic dye types onto silver nanoparticles energy transitions between silver nanoparticles and these adsorbed dye molecules and the effects of these energy transitions on ultra-fast lifetimes were investigated. With the help of energy tarnsitions stimulation of plasmon waves between silver nanoparticles and organic dyes were investigated.

Ultra-fast pump-probe spectroscopy technique was used to investigate energy transfers. THPP porphyrin, Sch-3,4-OH BODIPY and PIC dyes were used as dye molecules in theis thesis. Silver nanoparticle-THPP dye system was found to exhibit poor coupling characteristics and the results were found to be compatible with the literature. After this study, in an attempt to increase the coupling effect by adsorption of dye molecules on the nanoparticles it was decided to use silver nanoprisms. Sch 3,4-OH BODIPY organic dye was used in accordance with the maximum linear absorption band of the nanoprisms used. In the experiments, dye concentration was increased and its effect on coupling was investigated. However, no change in coupling was observed in response to increasing dye concentration, which was thought to be due to the inability of the Sch 3,4-OH BODIPY dye to exhibit aggregation properties. For this reason, in order to obtain stronng coupling effect, it was decided to use PIC dye which exhibits aggregation properties. Nanoprisms that hasthe same absorption band with that of aggregated PIC dye was purchased and strong coupling effect was observed in the studies with these materials.

September 2019 61 pages

Key Words: Silver Nanoparticles, Nonlinear Optics, Excited State Absorption, Pump-Probe Spectroscopy, Ultrafast Spectroscopy Technique.

TEŞEKKÜR

Birlikte çalışmaya başladığım günden itibaren bilgi ve tecrübelerini paylaşan, araştırmalarımı yönlendirmemde yardımcı olan, tez çalışmalarımın yürütülmesi sırasında ilgisini ve desteğini esirgemeyen, başarılarımın mimarı olan kıymetli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Halime Gül YAĞLIOĞLU'na (Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı), tez çalışması kapsamında incelediğim boya malzemelerini tasarlayan ve sentezleyen, malzemelerin kimyasal özelikleri hakkındaki bilgilerini büyük bir ilgiyle benimle paylaşan Sayın Prof. Dr. Mustafa HAYVALI' ya (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı), tez çalışmamda kullandığım nanoprizmaları sentezleyen ve bilgi ve tecrübelerini benimle paylaşan Sayın Doç. Dr. Sinan BALCI' ya, bu çalışmanın gerçekleştirilmesinde değerli bilgilerini benimle paylaşan, güler yüzünü ve samimiyetini benden esirgemeyen çalışma arkadaşım Sayın Uzman Dr. Elif Yıldız 'a, Sayın Meslektaşım Emre Coşgun'a ve Optik Malzemeler Araştırma Grubu'ndaki tüm arkadaşlarıma destekleri için teşekkür ederim.

Ayrıca bu süreçte benden desteklerini esirgemeyen kıymetli aileme şükranlarımı sunarım.

Ankara, Eylül 2019
Jale YALÇIN

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAYI
ETİK ..... **i**
ÖZET ..... **ii**
ABSTRACT ..... **iii**
TEŞEKKÜR ..... **iv**
SİMGELER DİZİNİ ..... **vi**
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... **vii**
1. GİRİŞ **1**
2. KURAMSAL TEMELLER **2**
2.1 Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik Temeller **2**
2.1.1 Doğrusal ve doğrusal olmayan soğurma **2**
2.1.2 Uyarılmış durum soğurması, doyurulabilir soğurma ve uyarılmış durum ömürlerinin ölçülmesi **4**
2.2 Tez Kapsamında Kullanılan Boyalar **6**
2.2.1 THPP porfirin (10, 15, 20-tetrakis(4-hydroxyphenyl) porphyrin) **6**
2.2.2 Sch 3,4-OH bodipy boyası **7**
2.2.3 1,1′-Diethyl-2,2′-cyanine iodide (Pseudoisocyanine) (PIC) boyası **8**
2.3 Tez Kapsamında Kullanılan Gümüş Nanoparçacıklar (Ag_NP) **9**
2.4 Plazmon-Eksiton Çiftlenimi ile İlgili Kuramsal Temeller **12**
2.4.1 Plazmon **12**
2.4.2 Metallerin optik tepkileri **12**
2.4.3 Yüzey plazmon rezonans (SPR) **16**
2.4.4 Lokalize yüzey plazmon rezonans **17**
2.4.5 Tez çalışmasında kullanılan plazmon-eksiton çiftlenimi **18**
2.5 Ag -Nanoyapıların Pompa-Gözlem Deneyleri **22**
3. MATERYAL YÖNTEM **24**
3.1 Bileşiklerin Doğrusal Soğurma Spektrumlarının Ölçülmesi **24**
3.2 Elektron Geçiş Mekanizmalarının Belirlenmesi **25**
3.2.1 Pompa-gözlem spektroskopisi (Ultra hızlı spektroskopi) **25**
3.2.1.1 Pompa gözlem spektroskopisi deneyinin sonuçlarının değerlendirilmesi **28**
3.3 Lazer Aşındırma (Ablation) ile Gümüş Nanoparçacık (Ag_NP) Üretimi **29**
3.4 1,1′-Diethyl-2,2′-Cyanine Iodide PIC Boyasının Topaklanma (J-aggregasyon) İşlemi **31**
4. BULGULAR ve TARTIŞMA **32**
4.1 Lazer Aşındırma Yöntemiyle Üretilen Gümüş Nanoparçacıklar ve THPP Boyası ile Yapılan Çalışmalar **32**
4.2 Gümüş Nanoprizmalar ve Sch 3,4-OH BDP Boyası ile Yapılan Çalışmalar **39**
4.3 Gümüş Nanoprizma ve PIC J-Aggregate Boya ile Yapılan Çalışmalar **44**
4.3.1 Ag_NP + JA PIC boya çözeltilerinin UPB (535 nm) bölgesindeki pompa-gözlem deneyleri **51**
4.3.2 Ag_NP + JA PIC boya çözeltilerinin LPB (655 nm) bölgesindeki pompa-gözlem deneyleri **53**
5. SONUÇLAR **55**
ÖZGEÇMİŞ **61**

SİMGELER DİZİNİ

fs	Femtosaniye
kHz	KiloHertz
nm	Nanometre
μm	Mikrometre
cm^2	Santimetrekare
I	Işık Şiddeti
kHz	KiloHertz
fs	Femtosaniye
μl	Mikrolitre
μJ	Mikrojoule
ml	Mililitre
mm	Milimetre
ºC	Santigrat Derece

Kısaltmalar

BODIPY	BorDipirometen
PIC	1,1′-Diethyl-2,2′-Cyanine Iodide
THPP	Tetrakis(4-hydroxyphenyl) Porphyrin
Ag_NP	Gümüş Nanoparçacık
ESA	Uyarılmış Durum Soğurması (İng. Excited State Absorption)
ST	Satürasyon-Doyurulabilir Soğurma (İng. Saturation)
SPR	Yüzey Plazmon Rezonans (İng. Surface Plasmon Resonance)
LSPR	Lokalize Yüzey Plazmon Rezonans (İng. Localised Surface Plasmon Resonance
UPB	Üst Polariton Bandı (İng. Upper Polariton Band)
LPB	Alt Polariton Bandı (İng. Lower Polariton Band)

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Madde ortamından geçen ışığın doğrusal soğurumu 2
Şekil 2.2 Jablonski Diyagramı 5
Şekil 2.3 a) Pirol halkası b) Porfirin halka sistemi c) THPP Porfirin boyasının molekül şekli 6
Şekil 2.4 Pofirin boyası Soret ve Q bandı 6
Şekil 2.5 Dipirometen ligandı, b. BODIPY çekirdeği 7
Şekil 2.6 1,1′-Diethyl-2,2′-Cyanine Iodide (PIC) boyasının molekül şekli 8
Şekil 2.7 Gümüş nanopartiküllerin sönüm (saçılma + soğurma) spektrumları, çapları 0.02 mg / mL olan konsantrasyonlarda 10-100 nm arasında değişmektedir (Sigmaaldrich. www. sigmaaldrich.com. 2019) 10
Şekil 2.8 (a)Ag'nin dielektrik fonksiyonunun reel kısmının foton enerjisine göre grafiği, (b) yansıtma spektrumu 15
Şekil 2.9 Elektrik Alan ile Yüzey Plazmon Rezonansının Uyarımı (Anonymous) 17
Şekil 2.10 Elektrik Alan ile Lokalize Yüzey Plazmon Rezonansının Uyarımı (Willets,K. 2007) 17
Şekil 2.12 Plazmon –Eksiton Çiftlenimi 19
Şekil 2.13 a) Probun geçici diferansiyel iletim spektrumunun ölçümü için düzenlenmiş bir nanoparçacık grubunun pompa-gözlem spektroskopisi.b) Foto-uyarılmış metal nanoparçacıklarda geçirilen dinamik işlemlerin tipik zaman ölçekleri (Kumar, S.and Sood, A. 2015). 22
Şekil 3.1 Soğurma spektrometresi 24
Şekil 3.2 Pompa-gözlem spektroskopisi deney düzeneğinin şematik gösterimi 26
Şekil 3.3 Ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopi deney düzeneği 28
Şekil 3.4 Surface Xplorer programının ekran görüntüsü a) dalga boyuna ve zamana bağlı doğrusal olmayan soğurmanın şiddet değişimi b) zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma c) dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği d) deneyi yapılan malzeme hakkında bilgiler 29
Şekil 3.4 Gümüş nanoparçacık üretim deney düzeneği 30
Şekil 4.1 Aseton ortamında üretilen gümüş nanoparçacıkların (Ag_NP) doğrusal soğurma grafiği 32
Şekil 4.2 Ag_NP 400 nm 1μJ pompa zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma 33
Şekil 4.3 THPP boyasının aseton çözücüsü içerisindeki doğrusal soğurma grafiği 33
Şekil 4.4 THPP boyasının 400 nm dalgaboyu 1μJ enerjili pompa ışını kullanılarak yapılan zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma 34
Şekil 4.5 Ag_NP (1 ml)+THPP (30 μl) doğrusal soğurma grafiği 35

Şekil 4.6 Ag_NP (1 ml)+THPP (50 µl) ve Ag_NP (1 ml)+THPP (100 µl) karışımlarının doğrusal soğurma grafiği 35

Şekil 4.7 a) Ag_NP (1 ml)+ THPP (30 µl) b) Ag_NP (1 ml)+THPP (50 µl) c) Ag_NP (1 ml)+ THPP (100 µl) zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği (400 nm 1uJ pompa ışını ile uyarılan) 36

Şekil 4.8 a) Ag_NP/ THPP b) Ag_NP+30 µl/ Ag_NP+ 50 µl / Ag_NP+100 µl boya ve nanoparçacık karışımlarının zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği (555 nm dalgaboyunda 1 µJ enerjide pompa ışını ile uyarılan) 37

Şekil 4.9 Ag_Nanoprizma ve TDBC boyası arasındaki osilasyonun şemalatırılmış gösterimi (Balcı vd. 2014) 38

Şekil 4.9 Ag_Nanoprizma doğrusal soğurma grafiği 2 mm'lik hücrede alınmıştır. 39

Şekil 4.10 Ag_Nanoprizma' ların zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği (pompa dalga boyu 500 nm, pompa enerjisi 1 µJ, 2 mm optik yolu olan hücrede) 40

Şekil 4.11 Ag_Nanoprizma' ların 500 nm ve 546 nm' deki satürasyon ve ESA sinyallerinin zamanla değişimi 40

Şekil 4.12 Sch 3,4-OH BDP boyasının doğrusal soğurma grafiği 41

Şekil 4.13 Sch 3,4-OH BDP (2 mm hücrede) zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği (500 nm dalga boyu, 1 µJ enerjili pompa ışını uyarması ile) 41

Şekil 4.14 Sch 3,4-OH BDP (2 mm hücrede) dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği (500 nm dalga boyu, 1 µJ enerjili pompa ışını uyarması ile) 42

Şekil 4.15 Ag_Nanoprizma (1 ml) +Sch3,4-OH BDP(derişik)(200 µl) ve Ag_Nanoprizma (1 ml) +Sch 3,4-OH BDP(seyreltik)(200 µl) karışımlarının doğrusal soğurma grafikleri 42

Şekil 4.16 Sch 3,4-OH BDP (200 µl seyreltik) + Ag_Nanoprizma (1 ml) ve Sch 3,4-OH BDP (200 µl derişik) + Ag_Nanoprizma (1 ml) (pompa dalga boyu 500 nm, pompa enerjisi 1 µj, 2 mm optik yolu olan hücrede) 43

Şekil 4.17 Sch 3,4-OH BDP (200 µl derişik) + Ag_Nanoprizma (1ml) ve Sch 3,4-OH BDP (200 µl seyreltik) + Ag_Nanoprizma (1 ml) (pompa dalga boyu 500 nm, pompa enerjisi 1 µj, 2 mm optik yolu olan hücrede) 43

Şekil 4.18 PIC boyasının saf su içerisindeki doğrusal soğurma grafiği 44

Şekil 4.20 JA-PIC boyasının zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği (575 nm dalgaboyunda 0,25 µJ enerjide pompa ışını ile uyarılan) 46

Şekil 4.21 PIC boyasının 567 nm ve 576 nm'de dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği (575 nm dalga boyunda 0,25 µJ enerjide pompa ışını ile uyarılan) 46

Şekil 4.22 Ag_nanoprizmaların doğrusal soğurma spektrumu 47

Şekil 4.23 Ag_Nanoprizma' lerin zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği (575 nm dalga byounda 0,25 µJ enerjide pompa ışını ile uyarılan) 48

Şekil 4.24 Ag_Nanoprizma' ların 542 nm ve 700 nm 'de dalgaboyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği (575 nm dalga boyunda 0,25 μJ enerjide pompa ışını ile uyarılan)....49

Şekil 4.25 JA-PIC boyası + Ag_Nanoprizma çözeltilerinin doğrusal soğurma grafiği....49

Şekil 4.26 JA-PIC boyası + Ag_Nanoprizma çözeltilerinin santrifüj işlemi sonrası doğrusal soğurma grafiği....50

Şekil 4.27 a) Ag_Nanoprizma(1ml)-PIC(25 μl) b) Ag_Nanoprizma(1ml)-PIC (50 μl) c) Ag_Nanoprizma(1ml)-PIC(100 μl) d) Ag_Nanoprizma(1ml)-PIC(200 μl) zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği (Santrifüj işlemi sonrası 535 nm dalga boyunda 0,25μJ enerjide pompa ışını ile uyarılan)....51

Şekil 4.28 Santrifüj işlemi sonrası 535 nm dalga boyunda 0,25 μJ enerjide pompa ışını ile uyarılan Ag_Nanoprizma (1ml) – PIC (25μl), Ag_Nanoprizma (1ml) –PIC (50 μl), Ag_Nanoprizma (1ml)-PIC (100 μl), Ag_ Nanoprizma (1ml)-PIC (200 μl) çözeltilerinin a) 580 nm b) 540 nm c) 639 nm' de dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği....52

Şekil 4.29 Santrifüj işlemi sonrası 655 nm dalgaboyu 0,25μJ enerjide pompa ışını ile uyarılan a) Ag_Nanoprizma (1ml)-PIC(25 μl) b) Ag_Nanoprizma (1ml)-PIC(50 μl) c) Ag_Nanoprizma(1ml)-PIC(100 μl) d) Ag_ Nanoprizma (1ml)-PIC(200 μl) çözeltilerinin zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği....53

Şekil 4.30 Ag_Nanoprizma (1ml) – PIC (25μl), Ag_Nanoprizma (1ml) –PIC (50 μl), Ag_Nanoprizma (1ml)-PIC (100 μl), Ag_Nanoprizma (1ml)-PIC (200 μl) çözeltilerinin a) 540 nm b) 580 nm c) 638 nm 'de dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği (Santrifüj işlemi sonrası 655 nm dalga boyunda 0,25μJ enerjide pompa ışını ile uyarılan)....54

1. GİRİŞ

Yüksek şiddetli lazer kaynağı ile uyarılan malzemenin optik özelliklerinde meydana gelen değişimler, doğrusal olmayan optik ölçüm yöntemleriyle incelenir. Bu çalışmada ultra hızlı pompa-gözlem spektroskopi tekniği kullanılarak yüksek şiddetli lazer ışığı ile uyarılan malzemelerin uyarılmış durumları arasındaki enerji transfer özellikleri ve bu enerji transferlerinin ömürlerde meydana getirdiği değişimler incelenmiştir.

Doğrusal olmayan optik soğurma (uyarılmış durum soğurması) gösteren malzemelerin kullanım alanları günümüzde oldukça geniştir. Bunlardan bazıları optik anahtarlama, optik sınırlama, optik algılayıcılardır. Özellikle optik anahtarlama ve optik algılayıcılar gibi kullanım alanlarında malzemenin tepki süresi ve enerji geçişleri ve bu geçişlerin kontrol edilebilirlikleri önem kazanmaktadır. Özellikle nanoparçacıklar ve üzerlerine tutunan boya molekülleri arasındaki enerji aktarımları, plazmon–eksiton çiftlenimleri (İng. coupling) son yılların popüler çalışma alanları arasındadır. Bilindiği üzere plazmonik algılayıcıların performanslarının artırılması oldukça önemlidir. Ancak, literatürdeki çalışmaların büyük bir çoğunluğu lazer boyaları kullanılarak yapılmıştır.

Bu çalışmada lazer boyalarından farklı organik boya çeşitlerinin gümüş nanoparçacıklar üzerine tutunması ve gümüş nanoparçacıklar ile bu tutunan boya molekülleri arasındaki enerji geçişleri ve bu enerji geçişlerinin ultra hızlı ömürlere etkileri incelenmiştir. Bu enerji geçişleri sayesinde gümüş nano parçacıklar ve organik boyalar arasındaki plasmon dalgalarının uyarılıp uyarılamadığı irdelenmiştir.

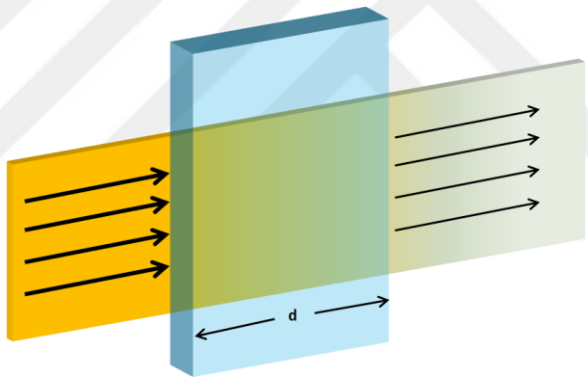
Bu tez kapsamında THPP porfirin boyası, Sch-3,4- OH BODIPY boyası, PIC boyası ile gümüş nanoparçacık ve gümüş nanoprizmalar arasındaki plazmon-eksiton çiftlenimi incelenmiştir.

2. KURAMSAL TEMELLER

2.1 Doğrusal ve Doğrusal Olmayan Optik Temeller

2.1.1 Doğrusal ve doğrusal olmayan soğurma

Belirli bir geçirgenliğe sahip malzemenin temel seviye elektronlarını herhangi bir uyarılmış seviyeye çıkarabilecek kadar enerjiye sahip bir ışık demeti gönderildiğinde, malzeme ışığın bir kısmını soğururken geri kalan kısmını geçirir. Işığın malzeme tarafından bu şekilde soğurulması doğrusal soğurma olarak nitelendirilmektedir. Şekil 2.1'de gösterildiği gibi *d* kalınlığında saydam bir malzeme üzerine şiddeti belli olan bir ışık gönderildiğinde malzemeden çıkan ışık şiddeti azalmaktadır.



Şekil 2.1 Madde ortamından geçen ışığın doğrusal soğurumu

Malzeme üzerine düşürülen ışığın şiddeti I_0 olmak üzere, malzemeden bir kısmı soğurulduktan sonra çıkan ışığın şiddeti I aşağıda belirtilen Beer Lambert Yasası ile verilmektedir:

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \tag{2.1}$$

Burada I_0 malzemeye gönderilen ışığın şiddeti, I malzemeden çıkan ışığın şiddeti, α doğrusal soğurma katsayısı ve d malzemenin kalınlığıdır. Doğrusal soğurma katsayısı (α) malzeme üzerine düşük şiddetlerde düşürülen bir ışığa malzemenin verdiği tepki

olarak ifade edilebilir. Işık yüksek şiddete sahip olmadığı zaman malzeme ile etkileştiğinde doğrusal soğurma meydana gelir. Soğurucu özellik gösteren bir malzeme ile etkileşen ışığın malzeme içerisinde ilerlerken veya malzemeyi terk ettiğinde şiddetindeki meydana gelen azalma malzemenin doğrusal soğurma katsayısının sıfırdan büyük olması koşuluyla gerçekleşir. Doğrusal optikte, elektrik kutuplanma vektörü $\vec{P}$, uygulanan optik dalganın elektrik alanı $\vec{E}$ ile doğrusal olarak değişeceğinden ışığın kutupluluk ifadesi:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \tag{2.2}$$

ifadesi ile verilir. Kutupluluk denkleminde χ ortamın elektriksel alınganlığı ve ε_0 boş uzayın geçirgenliğidir. Elektriksel alınganlığın reel ve sanal kısımları, malzemenin sırası ile kırılma indisi ve soğurma katsayıları ile ilişkilidir.

Yüksek şiddete sahip ışık malzeme ile etkileştiğinde ise malzemelerin elektriksel kutupluluk özelliğinde değişim meydana getirmesi sonucu doğrusal olmayan optik özellikler ortaya çıkar. Doğrusal olmayan optiğe göre $\vec{E}$ alanına bağlı olarak kutupluluk ifadesi:

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}\vec{E} + \varepsilon_0 \chi^{(3)} \vec{E}\vec{E}\vec{E} + \cdots \ldots \tag{2.3}$$

eşitliği ile gösterilir. Buradaki $\chi^{(1)}$ doğrusal alınganlık, $\chi^{(2)}$ ikinci, $\chi^{(3)}$ üçüncü dereceden doğrusal olmayan alınganlık ifadeleridir. Yüksek şiddetli bir lazer ışını (>MW/cm^2) malzeme ile etkileştiğinde malzemenin optik özelliklerinde değişiklikler meydana gelebilir. $\chi^{(3)}$ üçüncü dereceden doğrusal olmayan alınganlığın reel ve sanal kısımları, malzemenin sırası ile şiddete bağlı kırılma indisi ve şiddete bağlı soğurma katsayıları ile ilişkilidir. Dolayısı ile yüksek şiddetli lazer ışınının neden olduğu optik değişikliklerden birisi malzemenin soğurma özelliğinin şiddete bağlı hale gelmesidir. İki foton soğurması, üç foton soğurması veya uyarılmış durum soğurması şiddete bağlı soğurma mekanizmalarından bazılarıdır. Bu tez çalışmasının konusu malzemelerin uyarılmış durum soğurmaları (ESA) ile ilgilidir. Uyarılmış seviyede bulunan elektronlar taban seviyesine düşmeden önce yüksek şiddetli bir lazer ışını gönderildiğinde elektronlar

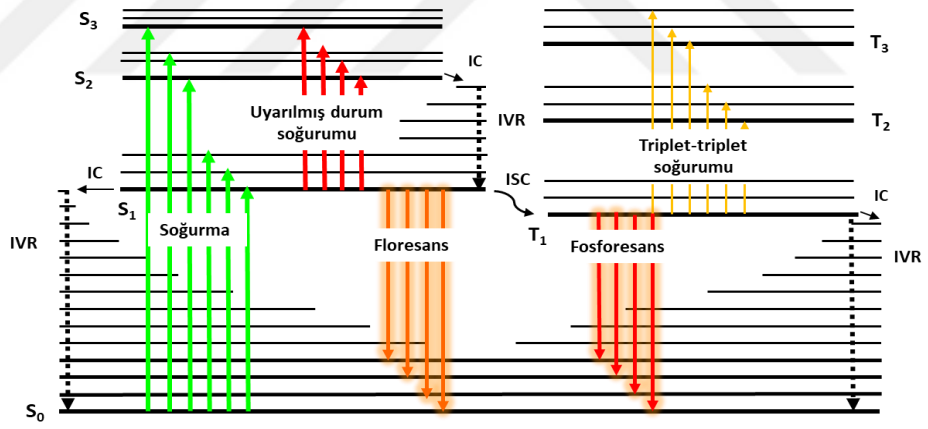
malzemenin daha üst izinli seviyelerine geçiş yapabilir. Bu soğurum uyarılmış durum soğurması olarak adlandırılır ve şiddete bağlı bir soğurmadır.

2.1.2 Uyarılmış durum soğurması, doyurulabilir soğurma ve uyarılmış durum ömürlerinin ölçülmesi

Çok atomlu sistemlerde, elektronik enerji seviyeleri birbirlerine çok yakın olduğu için bu seviyeler enerji bantları oluştururlar. Malzeme yüksek şiddette bir ışık ile uyarıldığında taban seviyesindeki elektronlar bu ışığı soğurarak daha üst enerji bantlarındaki seviyelere geçiş yapabilirler (S_1, S_2, ..,S_n). Yüksek şiddetteki ışık ile üst enerji bantlarına uyarılan elektronlar taban enerji seviyelerine inmeden önce bu birbirine yakın bantlardan birine geçiş yapabilirler. Elektron taban enerji düzeyine inmeden önce gelen bir fotonu soğurabilir ve bulunduğu enerji düzeyine yakın bir üst banda geçebilir. Bu olay uyarılmış durum soğurması (ESA) olarak adlandırılmaktadır. Uyarılmış düzeyin soğurma tesir kesiti taban seviyesinin soğurma tesir kesitinden küçük olduğu durumlarda uyarılan düzeydeki elektronlar yüksek şiddette ışığa maruz bırakıldığında sistemin geçirgenliği artar. Bu olay doyurulmuş soğurma (ST) olarak nitelendirilmektedir (Sutherland vd. 2003). Çok atomlu sistemlerde uyarılmış elektronların, bulunduğu bandın en alt seviyesine geçişi molekül içi titreşim ile gerçekleşir. Uyarılmış düzeyde bulunan elektronlar için uyarılmış durum sonlanması ışımalı ve ışımasız olarak iki şekilde gerçekleşebilir. Taban seviyesine ışımalı geçiş, uyarılmış düzey elektronlarının bu düzeyin en alt bant seviyesinden taban seviyesine geçişte foton yayması olayı olup bu olgunun, floresans ve fosforesans olarak adlandırılan iki çeşidi vardır. Diğer bir sonlanma tipi olan ışımasız bozunmada ise uyarılmış seviyedeki elektronlar enerjilerini etraftaki moleküllerin titreşim, dönme ve ötelenmesine aktarabilir. Bu bozunma uyarma enerjisini ısıya dönüştürür (Atkins vd. 1986). Işımalı geçiş molekülün singlet seviyelerinden foton yayılımı ile gerçekleşiyorsa bu ışıma floresans olarak adlandırılır. Uyarılmış seviye elektronları enerjisinin bir kısmını molekül içi dönme ve titreşim ile kaybedebilir. Bu durumda malzeme tarafından belirli bir dalga boyunda soğurulan foton malzemeden daha uzun bir dalga boyunda floresans emisyonu ile yayınlanır. Elektronların singlet uyarılmış seviye ömürleri nanosaniye (ns) mertebelerinde olduğundan floresans sinyallerinin ömürleri kısadır.

Işıma meydana gelmeyen bozunmalarda uyarılmış seviyedeki elektronlar moleküler dönme, titreşim ve öteleme hareketleri ile enerjilerini kaybeder ve uyarılma sonucu kazandığı enerjiyi ısı enerjisine çevirir (Atkins vd. 1986). Molekülün enerji seviyeleri ve bu seviyeler arası geçişler şekil 2.2'de Jablonski diyagramı ile gösterilmektedir.

En alt singlet enerji seviyesinde bulunan elektronlar spinlerde meydana gelen dönmeler ile sistemler arası geçiş yaparak molekülün triplet enerji seviyelerine geçiş yapabilir. Triplet enerji seviyelerine çıkan elektronlar singlet seviyesinde bulunan uyarılmış elektronlar gibi kararsızdırlar ve hızlı bir şekilde taban durumuna geçme eğilimi göstermektedirler. Bu geçiş, elektronların ışıma yapması ile gerçekleşiyorsa bu durum fosferasans olarak adlandırılır. Dönme ve titreşim hareketleri sonucunda geçişlerin gerçekleşmesiyle ışımasız geçişler meydana gelebilir. Fosforesans ışıması sistemler arası geçiş meydana geldikten sonra ortaya çıktığı için floresans ışımasından daha uzun ömürlüdür (ms mertebesinde). Bu geçişler şekil 2.2'de Jablonski Diyagramı ile gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Jablonski Diyagramı

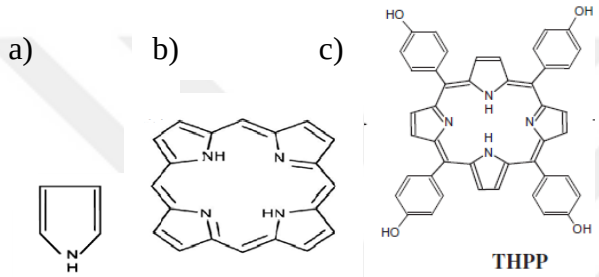
S: singlet, T: triplet, IC: içdönüşüm, IVR: molekül içi titreşim sönümlenmesi, ISC: sistemler arası geçiş

Uyarılmış durum ömürleri veya uyarılmış durumların sonlanma süreleri ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopi tekniği ile ölçülmektedir ve bu tez çalışmasında bu teknik kullanılmıştır.

2.2 Tez Kapsamında Kullanılan Boyalar

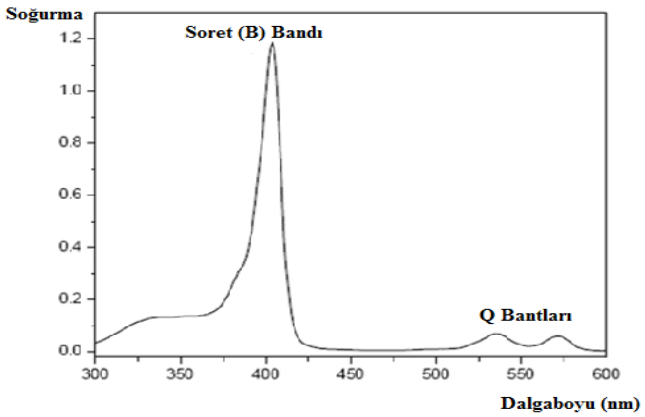
2.2.1 THPP porfirin (10, 15, 20-tetrakis(4-hydroxyphenyl) porphyrin)

Porfirin halka sisteminin en basit temel maddesini pirol halkası oluşturur. Dört pirol halkasının metenil (=CH-) köprüleri ile birbirine bağlanması sonucu porfin halka sistemi oluşur. Porfirinler, porfin halka sisteminde bulunan pirol halkalarınını çeşitli yan gruplar ile bağlanmasıyla elde edilir (Şekil 2.3).



Şekil 2.3 a) Pirol halkası b) Porfirin halka sistemi c) THPP Porfirin boyasının molekül şekli (Doğan, N. vd 2011)

Porfirinler, yapılarında çift bağlar bulundurduklarından dolayı 420 nm civarında soğurma bandı oluştururlar. Bu soğurma bandı Soret bandı olarak isimlendirilirler (Kadish vd. 2000) (Şekil2.4). Ayrıca görünür yakın kızılötesi bölgede Q bandı içerirler. Q bandları $S_0 \rightarrow S_1$ geçişini, Soret bandı ise $S_0 \rightarrow S_2$ geçişini, temsil eder.

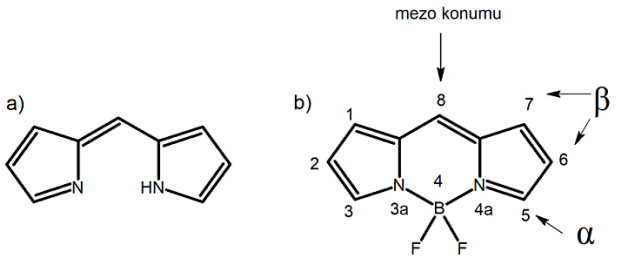


Şekil 2.4 Pofirin boyası Soret ve Q bandı

Porfirin yapılarında tek ve çift bağlar bulunmasıyla görünür bölgede soğurmalar meydana gelir. Porfirinler özellikle ışık toplayıcı anten olarak çeşitli sistemlerde görev alırlar (Sugimoto vd. 2011). 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 önemli kimyasal ve ısıl kararlılığa 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).

2.2.2 Sch 3,4-OH bodipy boyası

Dipirometen ligandlarının bordiflorür komplekslerine bordipirometen (BODIPY) bileşikleri adı verilmektedir (Şekil 2.5). BODIPY bileşiklerinin sentezi ilk olarak Treibs ve Kreuzer (1968) tarafından yapılmıştır. BODIPY bileşikleri ışığa ve kimyasal bileşiklere karşı son derece duyarlı moleküllerdir. Bu bileşikler, görünür bölgedeki yüksek soğurma katsayıları (ε>70000 $M^{-1}cm^{-1}$) ile güçlü soğurma yapmaları ve yüksek kuantum verimlilikleri ile etkin floresans özelliği önemli özelliğidir.



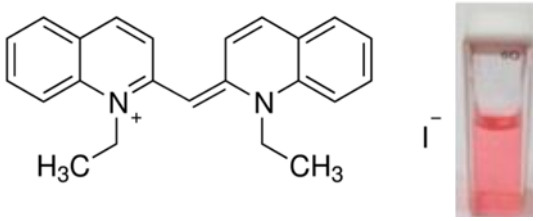
Şekil 2.5 Dipirometen ligandı, b. BODIPY çekirdeği

BODIPY çekirdeğinin soğurma ve floresans özelliklerinin ortamın pH ve polaritesinden kolay etkilenmediği bilinse de, çekirdeğe bağlanan yan gruplar ile molekülün soğurma ve floresans özellikleri değiştirilebilir. BODIPY çekirdeğine bağlanabilecek aktif yan

grupların konumları şekil 2.5’ de verildiği gibidir. BODIPY molekülleri için *C8* konumu (mezo) üzerlerinde en çok çalışma yapılan pozisyondur. Bu pozisyona bağlanan elektron alıcı/verici veya kojugasyonlu yan gruplar molekülün soğurma ya da emisyon spektrumunda ciddi kaymalara neden olmaz. BODIPY bileşikleri, ışığa duyarlılığı ile ışık toplayan antenler, görünür bölgede güçlü emisyon spektrumu sayesinde biyogörüntüleme (Loudet ve Burgess 2007), biyofloresans probları ve lazer boyaları için pigment yapımı gibi geniş bir uygulama alanına sahiptirler. BODIPY çekirdeğinin aktif sekiz pozisyonuna bağlanan yan gruplarla fotofiziksel özelliklerinin kolay değişimi sayesinde bu moleküller birçok uygulama alanında kullanılmak üzere sentezlenmiştir.

2.2.3 1,1′-Diethyl-2,2′-cyanine iodide (Pseudoisocyanine) (PIC) boyası

Siyanin boyaları, yeni optoelektronik malzemelerde, spektral duyarlılıkta kullanımları ve potansiyel uygulamalarından dolayı yoğun olarak çalışılan bir malzeme sınıfıdır. Siyanin boyalarının metalik yüzeyde toplanma eğilimi, plazmonik çekirdek nanoparçacıkleri üzerindeki eksitonik kabukları oluşturmaya ideal adaylar olmasını sağlar (DeLacy, vd. 2015). Siyanin ve merosiyanin boyalarının, konsantre sulu çözelti içinde bağlanmış molekülerinin düzenekler oluşturduğu bilinmektedir. Bu durumun, soğurma bantlarının monomer soğurmasına göre daha uzun dalga boylarına doğru güçlü bir spektral kayma sergilediği görülmüştür. Belirtilen fenomeni ilk keşfeden iki araştırmacının onuruna, 1,2 topaklı yapılara Jelly (J-) veya Scheibe agrega adı verilmiştir. J-agregatları (topaklanmaları) ilk önce boya 1,1′-dietil-2,2′-siyan klorürün (pseudoisociyanine chloride; PIC) sulu çözeltilerinde gözlenmiştir (Berlepsch, vd. 2000).



Şekil 2.6 1,1′-Diethyl-2,2′-Cyanine Iodide (PIC) boyasının molekül şekli (Sigmaaldrich. www. sigmaaldrich.com. 2019)

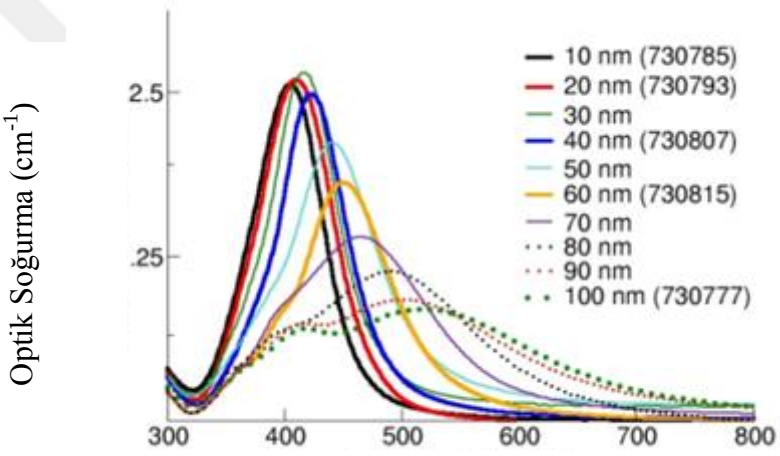
Altmış yılı aşkın bir süre boyunca araştırılan PIC ve ilgili boyaların optik ve spektroskopik özellikleri üzerine mevcut çok sayıda araştırma ve verilerin olmasına rağmen, agregaların supramoleküler yapısı hakkında çok az şey bilinmektedir. PIC, hem homojen çözeltide hem de arayüzlerde J-agregaları oluşturan en çok araştırılan siyanin boyasıdır. Garip spektroskopik davranışı, Scheibe tarafından moleküller arası etkileşimlerden dolayı kromoforların geri dönüşümlü bir polimerizasyonuna bağlanmıştır (Berlepsch, vd. 2000).

Literatürde, PIC'in J-agregatlarının sulu çözeltide supramoleküler yapılar oluşturduğuna dair genel bir fikir birliği var olmasına rağmen, ayrıntılı moleküler yapı tartışmalıdır. Bu kısmen monomerin düzlemsel olmayan yapısı nedeniyledir. İki kinolin halkası, merkezi metin grubu etrafında 50.6 ° 'lik bir açıyla bükülür (Dammeier, vd. 1971). Gümüş nano parçacık üzerine tutunan PIC boyalarının gümüş nanoparçacık ile enerji aktarımları literatürde bildiğimiz kadarıyla çalışılmamıştır. Bu nedenle bu tez çalışmasında PIC boyaları ile çalışmak uygun görülmüştür.

2.3 Tez Kapsamında Kullanılan Gümüş Nanoparçacıklar (Ag_NP)

Gümüş nanoparçacıklar benzersiz optik, elektriksel ve ısıl özelliklere sahiptir ve fotovoltaikten, biyolojik ve kimyasal sensörlere kadar değişen ürünlere dahil edilmektedir. Gümüş nanoparçacıkların boyut, şekil, yüzey ve topaklanma durumunun bir hedef uygulamaya entegrasyondan sonra nasıl değiştiğini anlamak performansını optimize edebilmek için kritik öneme sahiptir. Gümüş nanoparçacıkların optik özelliklerinin, çeşitli ürün ve sensörlerde fonksiyonel bileşen olarak kullanılmasına ilgi artmaktadır. Gümüş nanoparçacıklar, ışığı soğurmada ve saçmada son derece etkilidir. Bu özellikleri, birçok boya ve pigmentin aksine, partikülün boyutuna ve şekline bağlıdır. Gümüş nanoparçacıkların ışıkla güçlü etkileşimi, metal yüzeyindeki iletken elektronların belirli dalga boylarında ışıkla uyarıldığında kolektif bir salınıma maruz kalması nedeniyle oluşur. Bir yüzey plazmon rezonansı (SPR) olarak bilinen bu salınım, alışılmadık derecede güçlü saçılma ve soğurma özelliklerine neden olur. Aslında, gümüş nanoparçacıklar, fiziksel kesitlerinden on kat daha büyük etkili sönme (saçılma + soğurma) kesitlerine sahip olabilir. Güçlü saçılma kesiti 100 nm altı nanoparçacıkların

geleneksel bir mikroskopla kolayca görüntülenmesini sağlar. 60 nm gümüş nanoparçacıklar beyaz ışıkla aydınlatıldığında, karanlık bir alan mikroskobu altında parlak mavi nokta kaynaklı saçılımlar olarak görünürler. Parlak mavi renk, 450 nm dalga boyunda doruğa ulaşan bir SPR' ye bağlıdır. Küresel gümüş nanoparçacıkların benzersiz bir özelliği de, bu SPR pik dalga boyunun partikül büyüklüğü ve partikül yüzeyine yakın lokal kırılma indisi değiştirilerek 400 nm'den (menekşe ışığı) 530 nm'ye (yeşil ışık) ayarlanabilmesidir (Şekil 2.7). Elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesine SPR tepe dalga boyunun daha da kayması, çubuk veya plaka şekilli gümüş nanoparçacıkların üretilmesiyle sağlanabilir.



Şekil 2.7 Gümüş nanopartiküllerin sönüm (saçılma + soğurma) spektrumları, çapları 0.02 mg / mL olan konsantrasyonlarda 10-100 nm arasında değişmektedir (Sigmaaldrich. www. sigmaaldrich.com. 2019)

Metal nanoparçacıkların boyutu ve şekli tipik olarak TEM, taramalı elektron mikroskopisi (SEM) veya atomik kuvvet mikroskopisi (AFM) gibi analitik tekniklerle ölçülür. Parçacıkların kümelenme durumunun ölçülmesi, dinamik ışık saçılması (DLS) veya analitik disk santrifüjlemesi gibi çözelti içindeki parçacıkların etkili boyutunu ölçmek için bir teknik gerektirir. Bununla birlikte, gümüş nanoparçacıkların benzersiz optik özellikleri nedeniyle, nanoparçacıkların fiziksel durumu hakkında çok fazla bilgi, çözeltideki gümüş nanoparçacıkların spektral özellikleri analiz edilerek elde edilebilir. Gümüş nanoparçacıkların çapın bir fonksiyonu olarak spektral tepkisi şekil 2.7' de

gösterilmektedir. Çap arttıkça, tepe plazmon rezonansı daha uzun dalga boylarına geçer ve genişler. 80 nm'den büyük çaplarda, ikinci bir tepe, birincil tepe noktasından daha kısa bir dalga boyunda görünür hale gelir. Bu ikincil pik, birincil dipol rezonansından farklı bir elektron salınım düzenine sahip olan dört kutuplu bir rezonanstan kaynaklanmaktadır. Tepe dalga boyu, tepe genişliği ve ikincil rezonansların etkisi, belirli bir büyüklük ve şekilde olan bir plazmonik nanoparçacık için benzersiz bir spektral parmak izi verir. UV-Görünür spektroskopisi nanoparçacıkların zaman içinde nasıl değiştiğini izlemek için bir mekanizma sağlar. Gümüş nanoparçacıklar topaklandığında, metal partiküller elektronik olarak birleştirilir ve bu birleşik sistem, bireysel partiküllerden farklı bir SPR'ye sahiptir. Çok nanoparçacıklı bir agrega için, plazmon rezonansı, ayrı bir nanoparçacığın rezonansından daha uzun bir dalga boyuna kırmızıya kayar ve topaklanma, spektrumun kırmızı / kızılötesi bölgesinde bir yoğunluk artışı olarak gözlenebilir. Bu etki, şekil 2.7' de görülebilir, salin ilavesiyle dengesizleştirilmiş bir gümüş nanoparçacık çözeltisinin optik tepkisini görüntüler. Gümüş nanoparçacıkların UV-Görünür spektrumunu zamanla dikkatlice izlemek, herhangi bir nanoparçacık topaklanmasının olup olmadığını belirlemek için kullanılan hassas bir tekniktir.

Topaklanmayan ve alındığı süspansiyonla aynı olan bir spektral şekle sahip gümüş nanoparçacık çözeltileri için, nanoparçacık konsantrasyonunu ölçmek için UV / VIS soğurma spektrumları kullanılabilir. Gümüş nanoparçacık çözeltilerinin konsantrasyonu, optik yoğunluğu (OD, bir çözeltiden iletilen ışığın bir ölçüsüdür) konsantrasyonla ilişkilendiren Beer-Lambert yasası kullanılarak hesaplanır. OD ve konsantrasyon arasındaki doğrusal ilişki nedeniyle, bu değerler nanoparçacık çözeltilerinin konsantrasyonunu ölçmek için kullanılabilir.

Gümüş nanoparçacıklar, sayısız teknolojide kullanılmaktadır ve arzu edilen optik, iletken ve antibakteriyel özelliklerinden yararlanan çok çeşitli tüketici ürünlerine dahil edilmektedir. Gümüş nanoparçacıkları, ışığı verimli bir şekilde toplamak ve metal ile geliştirilmiş floresan (MEF) ve yüzeyle geliştirilmiş Raman saçılması (SERS) dahil olmak üzere gelişmiş optik spektroskopilerde kullanılır. Gümüş nanoparçacıklar biyosensörlerde ve gümüş nanoparçacık materyallerinin kantitatif saptama için biyolojik

etiketler olarak kullanılabileceği çok sayıda tahlilde kullanılır. Antibakteriyel özellikleri nedeniyle giyim, ayakkabı, boya, yara örtüleri, ev aletleri, kozmetik ürünleri ve plastiklere dahil edilir.

2.4 Plazmon-Eksiton Çiftlenimi ile İlgili Kuramsal Temeller

2.4.1 Plazmon

İletim elektronlarının salınımlarının kuantalı durumları olan plazmonlar, metal nanoyapıların ve yakın gelecek fotonik cihazların optik özelliklerini güçlü olarak etkilemektedir. Nanoyapıdaki metaller çok kompleks ve ilginç optik özellikler sergilerler. Bu yapılarda karşılaşılan en belirgin olgu, plazmonlar olarak adlandırılan iletim elektronlarının toplu olarak salınımlarından dolayı elektromanyetik rezonanslardır. Plazmon modları, altın ve gümüş gibi soy metallerde oluşturulabilir. Bu şartlar altında plazmonlar, güçlü saçılmalar ve soğurmalara neden olan fotonlar ve yüklü parçacıklar ile uyarılabilirler. Plazmon kiplerine ilgi, yirminci yüzyıl başlarında (Zenneck, 1907; Mie, 1908; Sommerfeld, 1909) gerçekleşmiş ve son zamanlardaki nanometre skalasında yapılanmalar ve amaca uygun olarak malzemelerin geliştirilmesiyle bu alanda yeniden canlılık kazanmıştır. Bir yüzey plazmonu, örneğin bir metal ve bir dielektrik gibi farklı işaretlerde dielektrik sabitine sahip iki ortamın ara yüzeyinde meydana gelebilen yüzey yük yoğunluğu salınımının kuantası olarak tanımlanmaktadır.

2.4.2 Metallerin optik tepkileri

Metallerin optik özellikleri temel olarak iletim bandında bulunan serbest elektronların tepkileri tarafından belirlenir. Bu tepki serbest elektron sisteminin dielektrik fonksiyonu olarak tanımlanmaktadır. Daha yüksek bantlarda daha üst seviyelere mümkün elektron geçişlerinden dolayı ışığın soğurulması, verilen metal kristalin iletim bandı ile ilişkilidir. Bu türden bir ilişkide kristal örgüsünün rolü, serbest elektron kütlesi m_0'ın yerine etkin kütle olan m_e^*'ı vermek amacıyla elektron kütle değişimine indirgemektedir. Metallerin elektron teorisini açıklayan bu karakterler, metallerin optik özellikleri teorisi için de kullanılmaktadır.

Drude ve Sommerfeld katıların elektrik iletimi için serbest elektron gazı modelinin geliştirdiler. Bu modelde, (+) yüklü iyonlarla çekici etkileşmede, (-) yüklü iyonlarla itici etkileşmede ve elektron-elektron çarpışma olasılığı olmaksızın elektronların serbest olarak hareket ettikleri düşünülmektedir. (Drude, 1900, Sommerfeld,1909)

Elektron konsantrasyonu N olan elektron gazının uygulanan elektrik alana tepkisi dielektrik fonksiyonu $\varepsilon(\omega)$ ile tanımlanmaktadır. Bu fonksiyon, elektrik alan $\vec{E}$, elektrik yer değiştirme vektörü $\vec{D}$ ve kutupluluk vektörü $\vec{P}$ ile birlikte veren ifade,

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 \varepsilon(\omega) \vec{E} \tag{2.4}$$

Elektromanyetik alan altında salının elektronlar çarpışmalardan dolayı sönüme uğrayabilir. Bu sönüm hareketi $\Gamma = 1/\tau$ frekansında gerçekleşir. Burada

τ; serbest elektron gazının durulma zamanı (İng. relaxion time)

Salınan elektrik alanın denklemi;

$$\vec{E}(t) = \overrightarrow{E_0} \exp(-i\,\omega t) \tag{2.5}$$

olmak üzere elektronların hareket denklemi,

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + m\Gamma\frac{dx}{dt} = -e\overrightarrow{E_0} \exp(-i\,\omega t) \tag{2.6}$$

eşitliğinde sol taraftaki ikinci ifade sönüm sürtünme kuvveti, sağ taraf ise elektrik alan etkisiyle sürücü kuvveti temsil etmektedir. Bu denklemin çözümü müteakip forma sahip olabilir:

$$x(t) = \frac{e}{m(\omega^2 + i\Gamma\omega)} \overrightarrow{E_0} \exp(-i\,\omega t) \tag{2.7}$$

Kutupluluk ifadesi $\vec{P}$,

$$\vec{P} = -Ne\vec{x} = \frac{Ne^2}{m(\omega^2 + i\Gamma\omega)} \overrightarrow{E_0} \exp(-i\,\omega t) \tag{2.8}$$

şeklinde yazılır (Kittel 1967). Elektriksel yer değiştirme vektörü,

$$\vec{D}(\vec{E}) = \varepsilon_0(1 - \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m(\omega^2 + i\Gamma\omega)})\vec{E} \tag{2.9}$$

halini alır ve buradan dielektrik sabiti $\varepsilon(\omega)$,

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{Ne^2}{\varepsilon_0 m(\omega^2 + i\Gamma\omega)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \tag{2.10}$$

eşitliği yazılır. ω_p plazma salınım frekansı olup değeri,

$$\omega_p^2 = \frac{Ne^2}{m\varepsilon_0} \tag{2.11}$$

eşitliği ile verilir (Kittel 1967). Sönüm frekansı Γ ifadesinden dolayı dielektrik fonksiyonu reel ve sanal kısımları cinsinden,

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\Gamma\omega)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma^2} + i\frac{\omega_p^2\Gamma}{\omega(\omega^2 + \Gamma^2)} \equiv \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \tag{2.12}$$

olarak ifade edilmektedir. Farklı frekanslarda ω_p ve Γ'ye bağlı olarak dielektrik fonksiyonu farklı değerler almaktadır. Örneğin $\omega < \omega_p$ olduğu durumda metaller metalik özelliklerini korurlar (Kittel 1967). $\omega \gg \Gamma$ durumunda dielektrik fonksiyonu,

$$\varepsilon(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{2.13}$$

şeklini alır.

$\omega \ll \Gamma \ll \omega_p$ olan çok düşük frekanslarda, metaller soğurma katsayısı,

$$\alpha = \frac{\omega_p}{c}\sqrt{\frac{2\omega}{\Gamma}} \tag{2.14}$$

olacak şekilde soğurum yaparlar.

Metallerde optik tepki, iletim bandındaki serbest elektron tepkisini azaltmaz. Bu daha derinlerdeki elektronlarca (iç bölgelerdeki) optik geçiş olasılığından etkilenir. Bu bantlar arası geçişin dielektrik fonksiyonunu değiştirdiği düşünülür. Bu katkı, $\vec{P} =$

$\chi\varepsilon_0\vec{E}$ ile ilişkili olarak tanımlanan dielektrik alınganlık χ ile tanımlanabilir (Kittel 1967).

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega) \tag{2.16}$$

Metaldeki elektronlar için bu eşitlik,

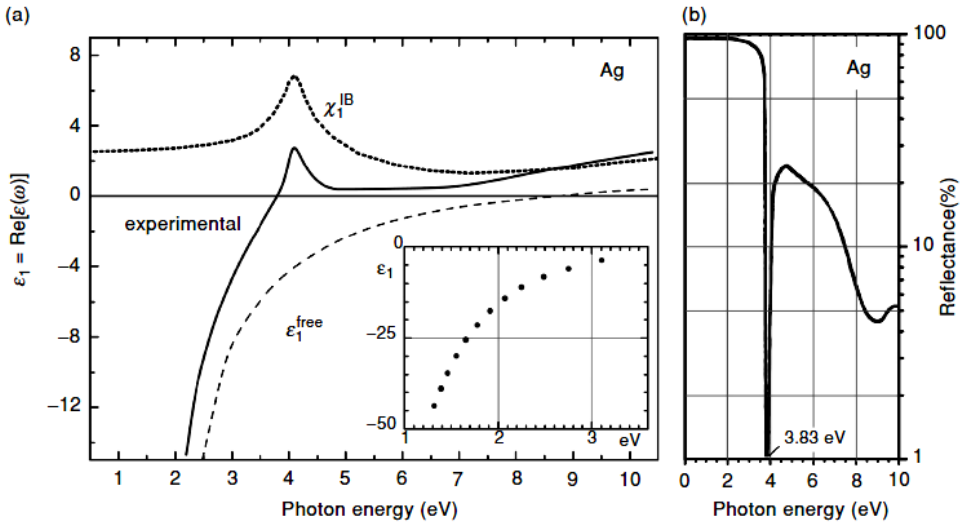
$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi^{free}(\omega) + \chi^{IB}(\omega) \tag{2.17}$$

serbest elektronların katkısı

$$\chi^{IB} = \chi_1{}^{IB} + i\chi_2{}^{IB} \tag{2.18}$$

Daha düşük frekanslar için enerji soğurumu

Bantlar arası geçişte büyük frekanslar için direkt enerji soğurumu



Şekil 2.8 (a)Ag'nin dielektrik fonksiyonunun reel kısmının foton enerjisine göre grafiği, (b) yansıtma spektrumu (Kittel 1967)

Şekil 2.8' de yığınsal (İng. bulk) gümüş katısının dielektrik fonksiyonun reel kısmı ε_1 ve serbest elektron gazında $\varepsilon_1{}^{free}$ katkısı, $\chi_1{}^{IB}$ bantlar arası geçiş deneysel olarak gösterilmiştir (Kittel 1967). Bantlar arası geçiş dielektrik fonksiyonunu

değiştirmektedir. Dağınım eğrisinin düşük frekanslarında $\hbar\omega < 3eV$ için elektron gazının dielektrik fonksiyonu,

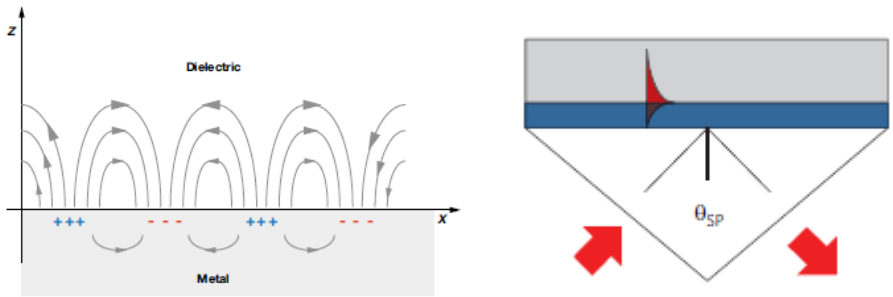
$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \tag{2.19}$$

formülü ile fit edilebilir. Soy metaller(Au,Ag,Cu) için serbest elektron gazının daha fazla açıklaması $\omega > \omega_p$ için önemlidir. Tepkinin temelde serbest s elektronları tarafından belirlenmesine rağmen, Fermi yüzeyine yakın dolu d bandı yüksek polarizeye neden olmaktadır (Kittel 1967).

Katı metaller arasında serbest elektron gazı modeli ile en iyi benzer özellik gösteren grup alkali metaller(Li, Na, K, Cs ve Rb) grubudur. Kısa dalgaboylarında alkali metaller kayda değer geçirgenlik ve küçük yansımalar sergiler. Ayrıca alkali metaller için plazma frekansı değerleri küçüktür (Kittel 1967).

2.4.3 Yüzey plazmon rezonans (SPR)

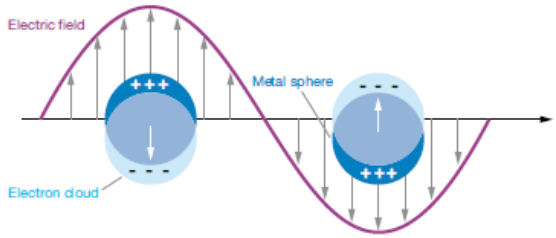
Yüzey plazmon rezonansı (SPR), düzlemsel metal (tipik olarak altın veya gümüş) yüzeylere veya metal nanoparçacıkların yüzeyine malzemenin adsorpsiyonunu ölçmek için birçok standart aracın temelidir. Birçok renk tabanlı biyosensör uygulamasının, çip üzerinde farklı laboratuvar sensörlerinin ve diatom fotosentezinin temel prensibidir. Plazma salınımının gelen foton demeti ile birleşmesi, yüzey plazmon polaritonları (SPP) oluşturur. Yüzey plazmon polaritonları (SPP) negatif geçirgenlik / dielektrik malzeme arayüzüne paralel bir yönde ilerleyen, ışımasız olan elektromanyetik bir yüzey dalgasıdır. Dalga iletkenin ve dış ortamın sınırında olduğundan (örneğin, hava, su veya vakum), bu salınımlar, moleküllerin iletken yüzeye adsorpsiyonu gibi bu sınırın herhangi bir değişikliğine karşı çok hassastır (Li,Yongqian 2017).



Şekil 2.9 Elektrik Alan ile Yüzey Plazmon Rezonansının Uyarımı (Anonymous)

2.4.4 Lokalize yüzey plazmon rezonans

Yüzey plazmonu polaritonları metalik-dielektrik ara yüzeyinde bir düzlemde yayılan enerji dalgalarıdır. Metalik nanopartiküller, bir manyetik alandaki elektronları hareket ettirmek için etkin bir geri çağırıcı kuvvet sağlarlar. Spesifik bir rezonans koşulu, partikül içindeki ve dışındaki yakın bölgede bulunan bir alan yükseltilmesine yol açar. Bu rezonans lokalize yüzey plazmon rezonansı (LSPR) olarak adlandırılır.



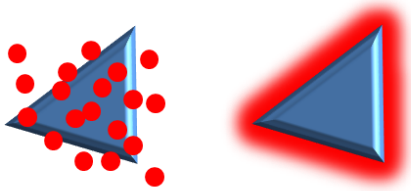
Şekil 2.10 Elektrik Alan ile Lokalize Yüzey Plazmon Rezonansının Uyarımı (Willets,K. 2007)

Moment-eşleştirme tekniklerinin kullanıldığı, yayılan yüzey plazmon polaritonunun aksine, LSPR, nanopartiküllerin eğri yüzeyindeki elektromanyetik dalgaların doğrudan aydınlatılmasıyla uyarılabilir. LSPR, güçlü bir şekilde arttırılmış alan genliği ortaya çıkarmaktadır. LSPR' lerin ışınımlı bozunması, uzak alanda kuvvetli şekilde artmış saçılma ile sonuçlanır. Işımasız olan LSPR soğurulması ayrıca rezonans frekansında güçlü bir yok olmaya yol açar. LSPR' lerin spektral özellikleri, nano yapının geometrik

şekline, boyutlarına ve kompozisyon malzemelerine karşı hassastır. Elektromanyetik dalgalar ile nanoparçacıklar arasındaki etkileşimin dalga boylarından daha küçük boyutlarda analizinde yarı statik bir yaklaşım varsayılmaktadır. Dielektrik çevresi bir nanopartikülün optik özelliklerini belirler. Spektral tepkiye ait alt bölüm, çoklu parçacıklar arasındaki etkileşimlerin yanı sıra, çeşitli geometri şekilleri ve boyutlara sahip LSPR' lere odaklanır. Bir düzlem elektromanyetik dalga yatay eksen boyunca yayılır ve art arda metalik nanopartikülleri uyarır. Elektrik alanı metal yüzeye nüfuz eder ve elektronları ortalama dengelenmiş konumlarından sapmaya zorlar (Şekil 2.10). Ayrılırken iletim elektronlarının polarizasyonunu değiştirir. Negatif yükler, pozitif yüklere göre negatif yüklerin yer değiştirmesine neden olan partikül yüzeyine doğru hareket eder. Net yüklerin birikmesi ters sınırlarda meydana gelir ve bu da ayrılan elektronlara doğrusal bir sınırlayıcı kuvvet uygular. Yenileme kuvveti, elektronların yer değiştirme vektörüyle birlikte, elektromekanik bir şekilde salınmak için bu yükleri çeker. Sonuç olarak, kolektif elektronların dipol salınımı, hem elektrik alanının hem de restorasyon kuvvetinin sinerjik hareketi ile yaratılır. Bir dipolün salınım frekansı, uyarıcı bir elektromanyetik alanınkine yaklaştığında, fazdaki bir yeniden rezoanans salınımı, nanopartikülün içinde ve dışında arttırılmış bir yerel alana yol açar. Fazdaki bu toplu salınım, LSPR olarak bilinir. LSPR'ler küresel parçacıklar, uçlar ve diğer düzensiz şekillerde ortaya çıkabilir (Li,Yongqian 2017).

2.4.5 Tez çalışmasında kullanılan plazmon-eksiton çiftlenimi

Siyanin boyaları, yeni optoelektronik malzemelerde, spektral duyarlılıkta kullanımları ve potansiyel uygulamalarından dolayı yoğun olarak çalışılan bir malzeme sınıfıdır. Bu boyaların azaltılmış çözünürlük koşulları altında veya partikül/substrat yüzeylerinde adsorpsiyon meydana geldiğinde topaklanma eğilimi vardır. Oluşan topaklanma (J-agregaları) monomer soğurma bandına göre kırmızı kayan dar bir çizgi şekli sergiler.



Şekil 2.12 Plazmon –Eksiton Çiftlenimi

Eksiton-plasmon çiftlenimi hafif madde etkileşimidir. Güçlü çiftlenim tanımında üç önemli bir parametre vardır,

i. Işık ve maddenin enerjiyi aktarma hızı (g)
ii. Işığın boşluktan kaçma hızı (κ)
iii. Maddenin polarizasyonunu yitirdiği oran (γ)

Işık ve madde enerji aktarım hızı g κ ve γ değerinden çok yüksek olduğunda, ışığın ve maddenin güçlü eşleşmesi oluşur.

Periyodik enerji değişimi bu limitte ışık ve madde arasında gerçekleşir (Gerry and Knight, 2005). Mikro boşluk ve madde frekansları rezonans olduğunda, g hızında, geçirgenlik ve yansıtma spektrumu iki yeni rezonans frekansını gösterir.

$$\omega_{cavity} = \omega_{exciton} = \omega_0 \rightarrow new\ frequency\ \omega \mp = \omega_0 + g \qquad (2.20)$$

Bu güçlü bağlanma nedeniyle, Rabi ayrılması meydana gelir. Rabi ayrılmasını anlamak için önce Rabi salınımları incelenmelidir.

2.4.5.1 Rabi salınımları / yarı klasik yaklaşım

Rabi salınımları, salınımlı bir sürücü alanının yakınında iki durumlu kuantum sistemlerinin durağan halleri arasında gerçekleşen periyodik geçişlerdir (Ateş, S. 2012). Alan şu şekilde ifade edilebilir

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \tag{2.21}$$

$$|\omega - \omega_0| \ll \omega_0 \tag{2.22}$$

frekansı rezonansa yakın atom-alan etkileşimi, Hamiltonian etkileşimi ile tanımlanır ve Hamiltonian etkileşimi, atom ile alan arasındaki enerji akışı olarak görülebilir (Ateş, S. 2012).

$$\hat{\mathrm{H}}^{\prime}(t) = \hat{d}.E(t) = -\hat{d}\cos(\omega t) \tag{2.23}$$

Burada d, dipol moment operatörüdür. Bir kuantum mekanik atom alanı etkileşimli sistemin toplam Hamiltoniyeni;

$$\widehat{H} = \widehat{H}_{atom} + \widehat{H}_{field} + \hat{\mathrm{H}}^{\prime}(t) \tag{2.24}$$

H, serbest atomlu Hamiltoniyendir,

$$\widehat{H}_{atom} = \frac{1}{2}\hbar\omega_{eg}(|e\rangle\langle e| - |g\rangle\langle g|) \tag{2.25}$$

Kuantum alan olmadığından, toplam Hamiltoniyen şu şekilde verilir

$$\widehat{H} = \widehat{H}_{atom} + \hat{\mathrm{H}}^{\prime}(t) = \hbar\omega_{eg}|e\rangle\langle e| - \hat{d}\cos(\omega t) \tag{2.26}$$

Sistemin durum vektörü

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_k C_k(t) e^{\frac{-iE_k t}{\hbar}} |k\rangle \tag{2.27}$$

$$= C_g(t)|g\rangle + C_e(t)e^{-i\omega_{eg}t}|e\rangle \tag{2.28}$$

Bu genişlemeyi zamana bağlı Schrödinger denkleminde yerine koyarak

$$i\hbar\frac{\partial|\Psi(t)\rangle}{\partial t} = \widehat{H}|\Psi(t)\rangle \tag{2.29}$$

genlikler için çiftlenmiş birinci mertebeden diferansiyel denklemlerin setine yol açar

$$\dot{C_g} = -\frac{i}{h}E_0\cos(\omega t)d_{eg}e^{i\omega_{eg}t}C_e \tag{2.30}$$

$$\dot{C}_e = -\frac{i}{h} E_0 \cos(\omega t) d^*{}_{eg} e^{-i\omega_{eg} t} C_g \tag{2.31}$$

Uygulanan alanın indüklediği zaman-evrimi (ω_0)'dan çok daha yavaş olduğundan hızlı dönen terimler ihmal edilerek ve $\cos(\omega)$'yi genişlettikten sonra Dönen Dalga Yaklaşımı (RWA) uygulandığında şu elde edilir (Ateş, S. 2012).

$$\dot{C}_g = 0 \tag{2.32}$$

$$\dot{C}_e = -\frac{i}{2h} E_0 d^*{}_{eg} e^{-i(\omega_{eg}-\omega)t} C_g \tag{2.33}$$

Diferansiyel denklemi (2.24) entegre ederek ve Δ geri tepmeyi tanıtarak ($\Delta = \omega_{eg} - \omega$)

$$\dot{C}_e = -\frac{iE_0 d^*{}_{eg}}{h} e^{\frac{i\Delta t}{2}} \sin(\frac{\Omega_R t}{2}) \tag{2.34}$$

$$\Omega_R = \sqrt{\Delta^2 + \frac{(iE_0 d^*{}_{eg})^2}{\hbar^2}} \tag{2.35}$$

Ω_R Rabi frekansı elde edilir. Δ plazmon ve eksiton arasındaki etkileşme enerjisidir, Rabi ayrılma enerjisi olarak da adlandırılır.

2.4.5.2 Rabi ayrılması

Güçlü plazmon-eksiton eşleşmesi, düşük ve yüksek enerjili polaritonik dallardan oluşan polaritonik hallerin oluşumuna yol açar. Birleştirilmiş osilatör modelini kullanarak ve sönümleme etkisini göz ardı ederek, birleştirilmiş osilatör sisteminin polaritonik dallarının enerjileri şöyle tanımlanabilir:

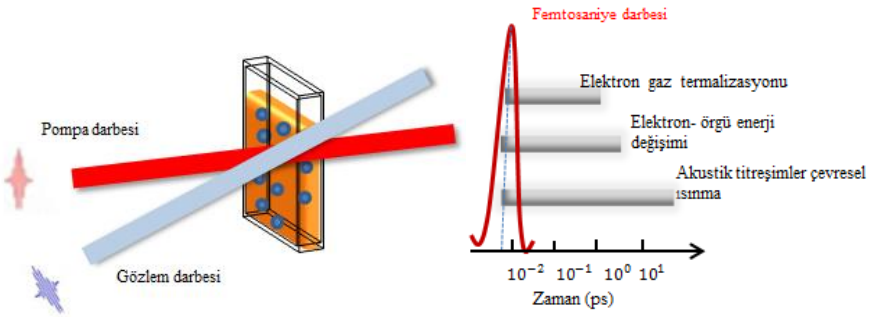
$$E_{1,2}(k) = \frac{1}{2}\left[E_{spp}(k) + E_{ex}\right] \mp \frac{1}{2}\sqrt{(\hbar\Omega_R)^2 + (E_{spp}(k) - E_{ex})^2} \tag{2.36}$$

k düzlem dalga vektörü, E_1 ve E_2 üst ve alt polariton düzeylerinin enerjileri,E_{ex} eksiton enerjisi, E_{spp} etkileşmeyen plazmon enerjisi, $\hbar\Omega_R$ Rabi ayrılma enerjisi ($\hbar\Omega_R = 2V_0$ V_0 polaritonik durumlar arasında bölünen enerjinin minimum seviyeye ulaştığı momentumda meydana gelen eksiton-plazmon etkileşimi enerjisi) polaritonik düzeyler arasında ayrılma enerjisinin belirli bir momentum için minimum bir değere ulaştığı

momentum değerinde ortaya çıkar. Rabi çiftlenme frekansı, eksiton-plazmon etkileşiminin gücü ile artar (Ateş, S. 2012).

2.5 Ag -Nanoyapıların Pompa-Gözlem Deneyleri

Nanometrik ölçekte yüzey hapsolması, dielektrik fonksiyonu değiştiren ve dolayısıyla optik tepkilerini değiştiren metal nanoparçacıklardaki iç dinamik süreçleri etkiler. Sonuç olarak, bir ultra hızlı lazer darbesiyle optik uyarımdan sonra, elektron termalizasyonu, sistemde mekanik serbestlik dereceleriyle etkileşimlerle enerji kaybı ve çevreye ısı yayılması ile enerji aktarımı; hepsi buna karşılık gelen yığın metal karşılaştırıldığında değiştirilir. Zaman çözünürlüklü pompa-gözlem spektroskopisi, ultra hızlı optik yanıtın zaman gelişimini ölçerek iç dinamik süreçleri araştırmak için bir araç sunar. Daha spesifik olarak, güçlü bir pompa darbesi, numune içerisinde zaman içindeki evrimi olan bir durum yaratır. Gözlem darbeleri bu durumdan etkilenir. Gözlem darbesinde görülen bu etki, pompa ile gözlem darbeleri arasındaki zaman gecikmesinin bir fonksiyonu olarak kaydedildiğinde numuneden gelen dinamik durum anlaşılmış olur. Şekil 2.13 a'da gösterildiği gibi, rutin pompa gözlem ölçümleri nanopartiküller topluluğu üzerinde gerçekleştirilir. Bir femtosaniye lazer darbesiyle yapılan ultra hızlı foto-uyarımın ardından, araştırılan sistemdeki lazer ile biriken enerji, örneğin, elektron gazı uyarılması (sıcak elektron oluşturma) ile ilk gevşetme (termalizasyon), ardından elektron-örgü etkileşimi (elektron fonon etkileşmesi) ve son olarak akustik titreşimler ile çevreye ısı kaybı salımı şeklinde gerçekleşebilir (Şekil 2.13 b) (Voisin, C., vd. 2001, Kumar, S.and Sood, A. 2015)



Şekil 2.13 a) Probun geçici diferansiyel iletim spektrumunun ölçümü için düzenlenmiş bir nanoparçacık grubunun pompa-gözlem spektroskopisi.b) Foto-uyarılmış metal nanoparçacıklarda geçirilen dinamik işlemlerin tipik zaman ölçekleri (Kumar, S.and Sood, A. 2015)

Bant içi geçişin altındaki foton enerjileriyle (gümüş için 4 eV) darbeli lazer uyarılması ile tetiklenen işlem zinciri, küresel metal NP'leri için karakterize edilmiştir. Dengeden çıkan iletim bandı sıcak elektronları hızlı bir şekilde birkaç pikosaniye soğutarak, kafesin ısınmasına ve genişlemesine neden olan sıcak bir termal gaza dönüşür. Hem sıcak elektronlardan gelen basınç hem de ani termal genleşme, partikülün mekanik titreşimlerini uyarabilir. Sonunda, bu mekanik ve termal enerjinin tamamı çevreleyen ortama kaybedilir ve parçacık başlangıç durumuna geri döner. Bu işlemlerin her birine, yüzey plazmon rezonansının (SPR) kayması ve / veya genişledikçe optik spektrumun değişmesi eşlik eder. Küresel olmayan parçacıkların daha düşük simetrisi daha zengin bir optik yanıtla sonuçlanır, ancak aynı zamanda yorumunu pratik ve kavramsal konularla zorlaştırır. Spesifik olarak, burada incelenen üçgen nanoparçacıklar, küresel olanlardan iki önemli şekilde farklılık gösterir. İlk olarak, küresel parçacıklar için baskın titreşim uyarma mekanizması, parçacık büyük olduğunda (r> 6 nm) termal genleşme ve küçük olduğunda elektron basıncıdır. Küresel olmayan parçacıklar en az iki karakteristik uzunluk skalasına sahiptir ve baskın mekanizmanın belirlenmesinde hangisinin öncelikli olacağı belirgin değildir. İkincisi, küresel NP' lerin SPR frekansı onlarca nanometre boyutuna kadar, geciktirme etkileri göz ardı edilemeyecek olana kadar, boyutlarına karşı oldukça duyarsızdır (temel denklemlerin ölçek değişmezliği nedeniyle). Bu nedenle, örnek büyüklüğünün sonlu dağılımı, optik spektrumunu etkilemez. Tersine, küresel olmayan parçacıklar, ölçek değişmezliği özelliklerine sahip değildir ve boyutlarının en az biri, geciktirme etkilerini anlaşılmaz hale getirecek kadar büyüktür. Bu nedenle, numune büyüklüğü dispersiyonu optik spektrumu etkiler (Bonacina vd., 2006). 3 nm üzerinde nanoparçacık boyutlarında plazmon salınım dalgaboyu uzayabilir, nanoparçacık boyutu 60 nm ve üzerine ulaştığında dipol ve quadripole rezonanslarının etkisi birlikte görülebilir (Kelly, K. 2003).

3. MATERYAL YÖNTEM

Bu bölümde Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü Öğretim Üyesi Prof. Dr. Mustafa HAYVALI ve araştırma grubu tarafından dizayn edilen ve sentezlenen Sch 3,4-OH BODIPY boyası, THPP porfirin boyası ve "Sigma Aldrich" firmasından satın alınan 1,1′-Diethyl-2,2′-Cyanine Iodide (PIC) boyası ve grubumuz laboratuvarında (OMAG) ürettiğim gümüş nanoparçacıklar, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Sinan Balcı' nın hazırladığı gümüş nanoprizma' lar ve "Nanocomposix" firmasından satın alınan gümüş nanoprizma'lar ve bu malzemelerin çeşitli oranlarda hazırlanan karışımlarının elektron aktarım mekanizmaları incelenmesinde kullanılan çeşitli deneysel yöntemler anlatılacaktır.

3.1 Bileşiklerin Doğrusal Soğurma Spektrumlarının Ölçülmesi

Tez kapsamında, THPP boyasının, Sch 3,4_OH boyasının, PIC boyasının ve üretilen Ag_Nanoparçacık' ların, satın alınan Ag_Nanoprizma' larin ve İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Öğretim Üyesi Doç. Dr. Sinan Balcı'dan alınan Ag_Nanoprizmaların ve bu malzemeler ile hazırlanan çiftlenmiş yapıların uygun çözücü ortamında doğrusal soğurma spektrumları Shimadzu UV-1800 spektrofotometre kullanılarak alınmıştır. Soğurma spektrometresi, 190-1100 nm arasındaki spektral bölgeyi tarayarak doğrusal soğurma spektrumunu alabilmektedir. Doğrusal soğurma spektrumları 10 mm ve 2 mm genişliğe sahip kuartz hücreler içerisinde alınmıştır.



Şekil 3.1 Soğurma spektrometresi

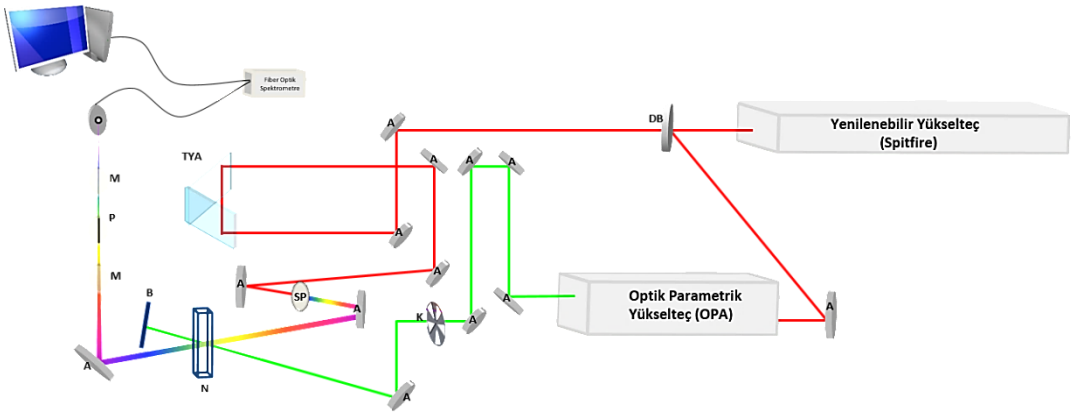
Yukarıda bahsedilen malzemelerinin doğrusal soğurma spektrumlarını almadan önce referans spektrumunu (İng. baseline) almak gerekmektedir. Bu işlem için, malzemenin çözündüğü çözücü 10 – 2 mm kuartz hücrelere konularak her iki örnek tutucu haznesine yerleştirilir ve cihaz 190-1100 nm spektral aralığı tarar. Daha sonra, çözücünün bulunduğu hücrelerden biri alınarak yerine hazırlanan örneklerin bulunduğu hücre yerleştirilir. Spektrometre tekrar belirtilen spektral aralığı tararken referans olarak belirlenmiş kuartz hücrenin ve çözünün soğurma etkisini çıkarır. Böylece hücreden ve çözücüden gelebilecek soğurma etkilerini temizleyerek sadece boya malzemesinin soğurma verileri elde edilir.

3.2 Elektron Geçiş Mekanizmalarının Belirlenmesi

Tez kapsamında, farklı Ag-Nanoparçacık formlarının, farklı boyaların ve bu boyalar ve nanoparçacıklar ile hazırlanan çözeltilerin elektron aktarım dinamiklerini anlamak için ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopi deneyleri yapılmıştır.

3.2.1 Pompa-gözlem spektroskopisi (Ultra hızlı spektroskopi)

Pompa-gözlem spektroskopi tekniği yüksek çözünürlükle ve hassas bir şekilde elektronların uyarılabilecekleri izinli enerji seviyeleri ve bu izinli seviyeler arasında elektronik geçişleri gözlemlememizi sağlayan bir yöntemdir. Bu teknik ile, elektronların uyarılmış seviyede kalma ömürleri ve elektronların bu seviyelerden başka izinli seviyelere geçiş hızları belirlenebilir. Şekil 3.2’ de pompa-gözlem spektroskopi deney düzeneğinin basit bir gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.2 Pompa-gözlem spektroskopisi deney düzeneğinin şematik gösterimi

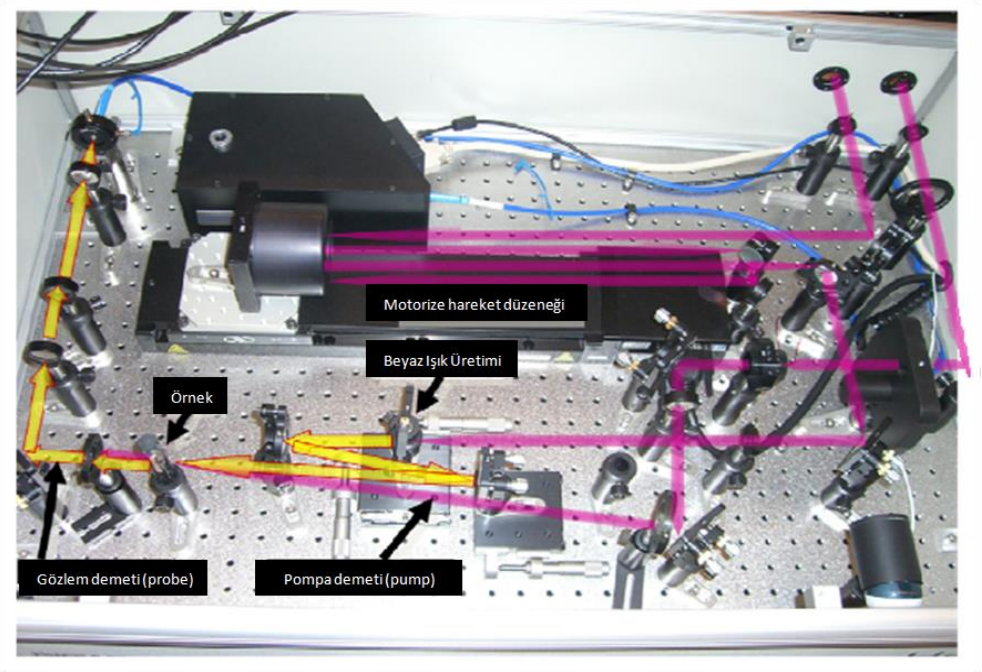
OPA: Optik parametrik yükselteç, A: Ayna, SP: Safir plaka, M: mercek, DB: Demet bölücü, TYA: Ters yansıtıcı ayna, K: Kesici (chopper), P: Polarizör, N: Numune, B: Bloklayıcı

Pompa-gözlem spektroskopi deneyi için kullanılan pompa ışığının dalgaboyu malzemenin doğrusal soğurma spektrumunda maksimum soğurmanın olduğu dalgaboyu olarak seçilmektedir. Pompa ışığı elde etmek için çıkış dalgaboyunu geniş bir spektral aralıkta (250-2800 nm) ayarlayabilen Optik Parametrik Yükselteç (İng. Optical Parametric Amplifier-OPA) kullanılır. Gözlem ışığı olarak, femtosaniye yenilenebilir yükselteçden (Spitfire) elde edilen 800 nm dalgaboylu ışığın safir kristal üzerine odaklanmasıyla elde edilen beyaz ışık kullanılır. Ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopi tekniğinde zamana bağlı soğurma dinamiklerinin gözlemlenebilmesi pompa ve gözlem ışığının malzeme üzerinde hem uzaysal hem de zamansal olarak üst üste gelmesi gerekir. Pompa ışığı malzemeyle etkileştikten sonra bloke edilir ve malzemenin özelliklerinin belirlenmesi için gözlem ışığı malzeme ile etkileştikten sonra bir takım filtre, polarizör ve mercek düzeneğinden geçerek fiber optik spektrometreye iletilir.

İncelenen örneklerin elektronları, pompa-gözlem spektroskopi tekniği ile şiddetli bir pompa ışınının malzeme üzerine gönderilmesiyle taban seviyesinden uyarılmış bir seviyeye uyarılırlar. Pompa ışığına göre şiddetçe zayıf olan geciktirilmiş gözlem darbesi (genellikle beyaz ışık kullanılır) başlangıçta (t=0 anında) pompa darbesi ile aynı anda mazleme üzerine gönderilir. Beyaz ışık (gözlem ışını) geniş bir spektruma (350 nm -830 nm) sahip olduğu için kullanılır. Spitfire'dan elde edilen 800 nm dalgaboylu ışının tekrarlama frekansı 1 kHz'dir ve bu ışının safir kristal üzerine odaklanmasıyla elde

edilen beyaz ışığın (gözlem ışığının) tekrarlama frekansına eşittir. Pompa ışını darbelerinin tekrarlama frekansı bir kesici yardımıyla 500 Hz olarak ayarlanmıştır. Böylece ardışık beyaz ışını darbelerinin birbiri ile karşılaştırması, pompa ışını varken ve yokken gözlem ışını darbeleri birbiri ile karşılaştırılabilmesi anlamına gelmektedir. Pompa ışının malzeme üzerine gelmesiyle malzeme uyarılmış olacak ve aynı anda gelen gözlem ışını da örneğin üzerine düşecek böylece malzemede hem doğrusal hem de uyarılmış durum soğurması etkileri gözlenebilecektir. Pompa ışını ve gözlem ışınının malzeme üzerine aynı konum ve aynı zamanda (zamanda sıfır noktası) düştüğü etkiden (doğrusal ve uyarılmış durum soğurmaları) sadece gözlem ışığının malzeme üzerine düştüğünde elde edilen etkiler çıkarılırsa sadece doğrusal olmayan etkiler gözlenecektir. Pompa ışını ve gözlem ışınının malzeme üzerine zamanda sıfır noktasında düşürülmesiyle uyarılan elektronlar uyarılmış düzeyden gözlem ışınını soğurarak daha üst enerji düzeylerine geçebilirler. Daha sonra gözlem darbesinin motorize düzenek ile geciktirilmesiyle pompa darbesine göre daha fazla yol alması sağlanır. Bu geciktirmelerle gözlem darbesi ile karşılaşmadan taban seviyesine inen elektronların sayısı artacaktır, daha üst uyarılmış düzeylere uyarılabilen elektronların sayısında üstel olarak azalma olur. Geciktirme işlemine uyarılmış seviyesinden daha üst seviyelere elektronlar uyarılamayana kadar, yani tüm elektronlar taban durumuna düşene kadar devam ettirilir. Gözlem ışını spektrumunun bir dalga boyunda gözlenen soğurmanın zamanla azalışı üstel düşüş ifadeleri ile arıtıldığında bu dalgaboyunda gözlenen etkilerin ömrleri belirlenir.

Tez çalışması kapsamında gümüş nanoparçacıklar ve bunlara tutunan boya moleküllerinin enerji geçiş mekanizmaları ve uyarılmış seviye ömürleri, Ankara Üniversitesi Fizik Mühendisliği Optik Malzemeler Araştırma Laboratuvar'ında bulunan Spectra Physics, Helios marka ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopi tekniği kullanılarak incelenmiştir. Deney düzeneği şekil 3.3'de gösterilmektedir.



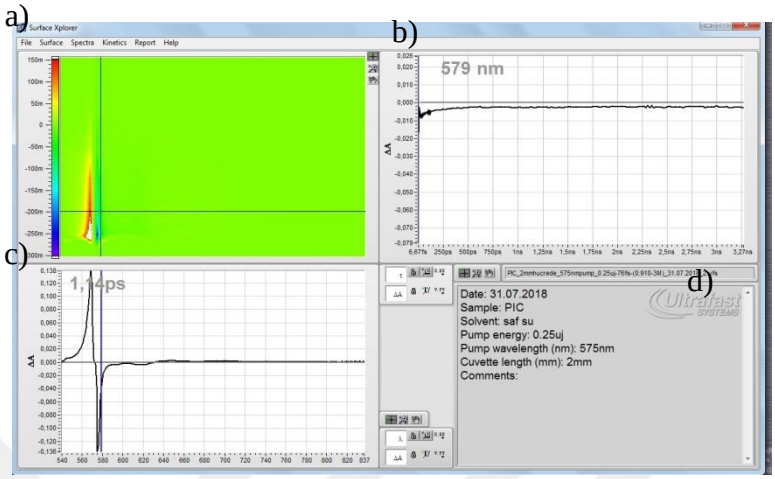
Şekil 3.3 Ultrahızlı pompa-gözlem spektroskopi deney düzeneği

Pompa-gözlem spektroskopisi deneylerinde pompa ışığı olarak Ti:safir lazer yükselteci-optik parametrik yükselteç ve OPA sisteminden elde edilen 400-535-655 nm dalgaboylarında , 500 Hz frekanslı ve 100 fs darbe süreli lazer ışınları kullanılmıştır. Gözlem ışını olarak, 800 nm dalga boylu lazer ışığı safir plaka üzerine odaklanarak üretilen 1 kHz frekanslı beyaz ışık kullanılmıştır.

3.2.1.1 Pompa gözlem spektroskopisi deneyinin sonuçlarının değerlendirilmesi

Tez kapsamında çalışılan malzemelerin ultra hızlı pompa-gözlem spektroskopi deneyleri, Ultrafast Systems firması tarafından üretilen Helios sistemi kullanılarak yapılmıştır. Bu sistem LabVIEW paket programı ile yazılmış otomasyon programı ile kontrol edilmektedir. Deney verilerinin arıtımı için yine sisteme uygun olan Surface Xplorer programı kullanılmıştır. Surface Xplorer programında analiz edilen bir deneysel verinin ekran görüntüsü şekil 3.4'de verilmiştir. Şekil 3.4.a'da dalga boyuna ve zamana bağlı doğrusal olmayan soğurmanın şiddet değişimini gösteren üç boyutlu grafik, şekil 3.4.b zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma, şekil 3.4.c dalga boyuna bağlı doğrusal

olmayan soğurma grafiği ve şekil 3.4.d deneyi yapılan malzeme hakkında bilgileri gösterir bölmedir.



Şekil 3.4 Surface Xplorer programının ekran görüntüsü a) dalga boyuna ve zamana bağlı doğrusal olmayan soğurmanın şiddet değişimi b) zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma c) dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği d) deneyi yapılan malzeme hakkında bilgiler

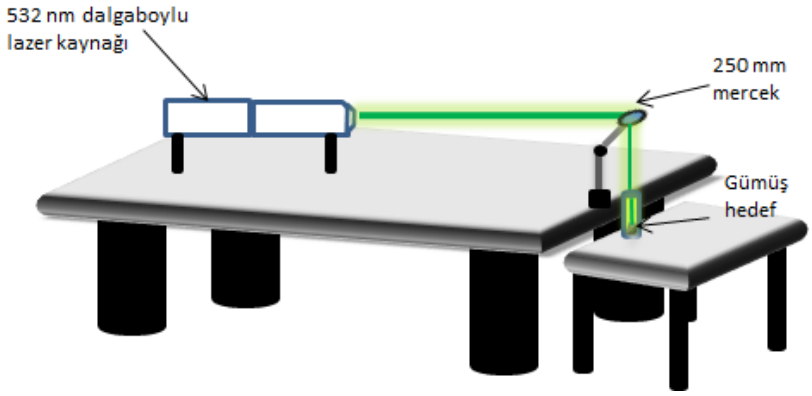
Zamana ve dalgaboyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma spektrumda uyarılmış durum soğurmasını şiddete bağlı olarak kırmızı, turuncu ve sarı renkler temsil ediyorken, yeşil ve mavi renkler uyarılmış seviyenin doyuma ulaştığını göstermektedir. Doyuma ulaşan malzeme, üzerine düşürülen ışığı soğuramayacağından $\Delta T/T_0$ değeri negatif olur ve spektrumda negatif sinyal olarak gözlemlenir. Malzemenin uyarılmış seviyeden daha üst izinli seviyelere geçiş için soğurduğu sinyaller ise pozitif sinyallerdir.

3.3 Lazer Aşındırma (Ablation) ile Gümüş Nanoparçacık (Ag_NP) Üretimi

Lazer aşındırma yöntemi nanoparçacık elde etme yöntemlerinden biridir. Bu yöntemle elde edilen nanoparçacıkların boyutu, yapısı topaklanma özellikleri kullanılan lazerin dalgaboyu, tekrar frekansı vs. özelliklere bağlı olarak değişebilmektedir (Mafune,vd. 2000, Tillaki, vd. 2006,). Namoparçacıkların sıvı ortamında lazer aşındırma yöntemiyle elde edilmesinin avantajlarından bazıları nanoparçacıkların daha sabit paçacık boyutuna sahip olmaları ve üretilen nanoparçacıkların çökme ve topaklanmasının engellenmesi için ortama daha az yüzey aktif madde eklenmesi gerekliliğidir (Tillaki, vd. 2006). Bu

çalışmada nanoparçacıklar aseton ortamında üretilmiştir, aseton tercih edilmesinin nedeni hem nanoparçacıkların bu ortamda daha yavaş çökme ve topaklanma eğilimi göstermeleri, hem de kullanılacak olan boyanın aseton ortamında çözünebilmesidir. Bu amaçla farklı çözücülerin çiftlenme (İng. coupling) üzerine yaratabileceği olumsuz etkiyi azalmak amaçlanmıştır.

Bu çalışmada kullanılan lazer 10 Hz tekrar frekansına, 532 nm dalga boyuna sahip Quantel Brilliant nanosaniye lazeridir. Belirtilen kapsamda 2 mm kalınlığındaki gümüş hedef (%99,99) aseton (%99 saflık) ortamında aşındırılarak gümüş nanoparçacıklar elde edilmiştir. Aşındırma işleminde 250 mm odak uzaklığına sahip mercek kullanılmış olup, uygulanan lazer ışınının gücü 50 mW' tır. Oluşan nanoparçacıkların doğrusal soğurma spektrumları Uv-Visible Shimadzu spektrofotometresi kullanılarak alınmıştır. Örnek her 15 dk da bir 10 mm kalınlığındaki kuartz hücre içerisine alınarak ölçüm alınmıştır. Bu işleme soğurma spektrumunda bir değişim gözlenmeyene kadar devam edilmiştir. Gümüş nanoparçacık üretim deney düzeneği şekil 3.4' de verilmektedir.



Şekil 3.4 Gümüş nanoparçacık üretim deney düzeneği

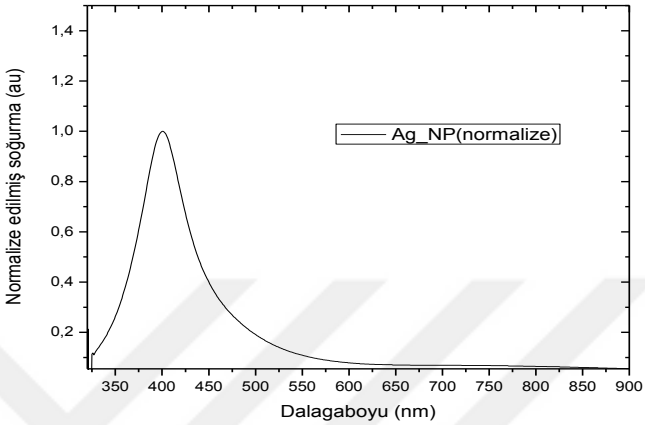
Bu tez kapsamnında üretilen nanoparçacık' ların doğrusal soğurma spektrumları Şekil 4.1'de verilmektedir. Elde edilen spektrumların, literatürde bu şekilde üretilen Ag_NP'ların doğrusal soğurma spektrumu ile uyumlu olduğu görülmüştür (Tillaki, vd. 2006).

3.4 1,1′-Diethyl-2,2′-Cyanine Iodide PIC Boyasının Topaklanma (J-aggregasyon) İşlemi

Siyanin türevi boyaların genel özellikleri saf su ortamında iyi çözünebilmeleri ve çeşitli işlemler uygulanarak (örneğin; derişim arttırmak, ısıtmak, tuz eklemek) bu boyaların monomer bantlarının kırmızıya kaydırabilmeleri ve topaklanma (J-aggregate) özelliği sergilemeleridir. J-aggregate özelliği gösteren Siyanin boyalarının daha önce yapılan birçok farklı çalışmada eksiton oluşumu sağladığı görülmüştür (Yağlıoğlu vd. 2003, Balcı vd. 2014). (PIC) boyasının bu çalışmada eksitonik enerji seviyeleri oluşturması amaçlanmıştır. Bu amaçla "Sigma Aldrich" firmasından satın alınan boyanın J-aggregate formu hazırlanmıştır ve çalışmalarda bu haliyle kullanılmıştır. Boyanın saf su ile hazırlanan momomer halinin doğrusal soğurma grafiği şekil 4.18'de verilmiştir. Boya daha sonra 0,1 M NaCl-saf su çözeltisinde çözülmüştür ve bu işlemin arkasından ultrasonic banyoda hem 60 ℃' a kadar ısıtılmış hem de karışması sağlanmıştır. Bu işlemlerden sonra çözeltinin oda sıcaklığına gelmesi beklenmiştir ve bu hali ile doğrusal soğurma grafiği alınarak şekil 4.19' da verilmiştir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Lazer Aşındırma Yöntemiyle Üretilen Gümüş Nanoparçacıklar ve THPP Boyası ile Yapılan Çalışmalar

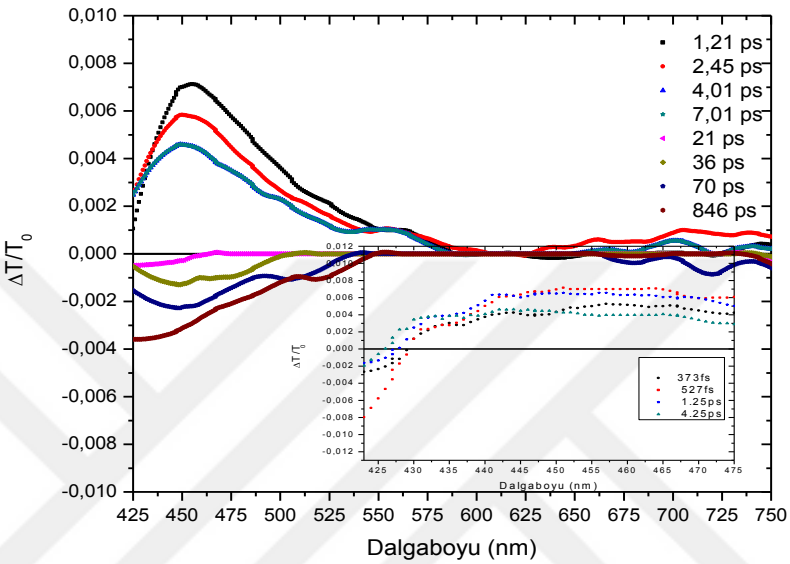


Şekil 4.1 Aseton ortamında üretilen gümüş nanoparçacıkların (Ag_NP) doğrusal soğurma grafiği

Şekil 4.1'de lazer aşındırma yöntemiyle aseton ortamında üretilen gümüş nanoparçacıkların doğrusal soğurma grafikleri verilmiştir. Literatürde yapılan çalışmalara göre nanoparçacıkların soğurma bantları parçacık boyutuna göre farklı dalgaboyu bölgelerine kaymaktadır (Sigmaaldrich. www. sigmaaldrich.com. 2019). Üretilen nanoparçacıkların doğrusal soğurma grafikleri literatürde yapılan benzer çalışmalarla karşılaştırıldığında nanoparçacıkların boyutlarının 5-20 nm civarında olduğu sonucuna varılmıştır (Tilaki, vd., 2006,).

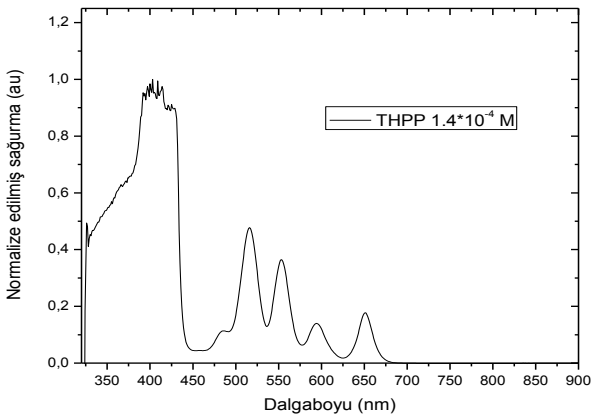
Şekil 4.2' de üretilen gümüş nanoparçacıkların (Ag_NP) zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği verilmiştir. Ag_NP' lar doğrusal soğurma grafiklerine göre maksimum soğurma bandı olan 400 nm dalgaboyunda 2,6 μJ enerjide pompa ışını ile uyarılmıştır. Şekil 4.2' de görüldüğü gibi Ag_NP' ların 450 nm dalgaboyu civarında uyarılmış düzey soğurma (ESA) ve 425 nm öncesinden başlayan doyurulmuş soğurma (satürasyon) sinyali mevcuttur. 425 nm öncesi başlayan satürasyon sinyalinin tam görülememesinin sebebi 400 nm civarının deney esnasında gözlem ışınımızın o dalga boyunda elde edilememesidir (Seifert, G.,vd. 2006, Kumar, S.and Sood, A. 2015).

Yinede şekil 4.2' de 373 fs' de alınan grafikten satürasyon sinyalinin mevcut olduğu görülmektedir. Satürasyon sinyalinin 373 fs anında başlaması ve daha sonra çok uzun bir ömür boyunca devam etmesi mevcut ESA sinyalinin çok güçlü olduğu için o bölgedeki satürasyon tepesini yukarıya çektiği düşünülmektedir.



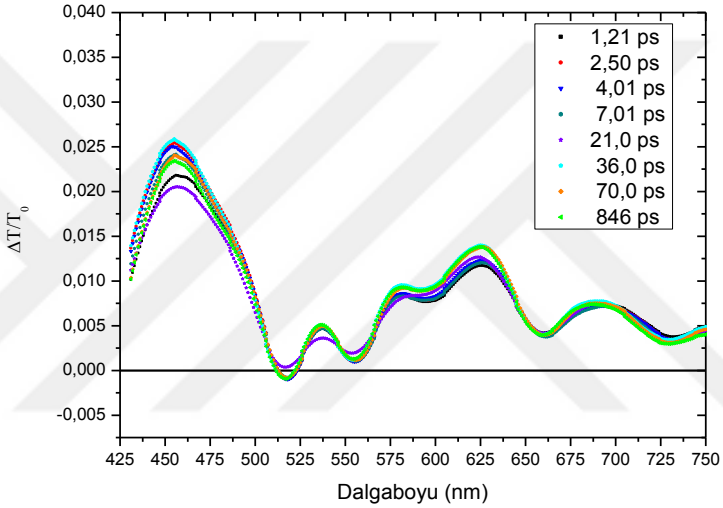
Şekil 4.2 Ag_NP 400 nm 1µJ pompa zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma

Bu nanoparçacıkların maksimum doğrusal soğurma bandı (400 nm) ile çakışacak soğurma bandına sahip boya kullanılması gerektiği için THPP porfirin boyası tercih edilmiştir. Şekil 4.3'de THPP porfirin boyasının aseton çözücüsü içerisindeki doğrusal soğurma grafiği verilmiştir boyanın molaritesi $1{,}4x10^{-4}$ M dır.



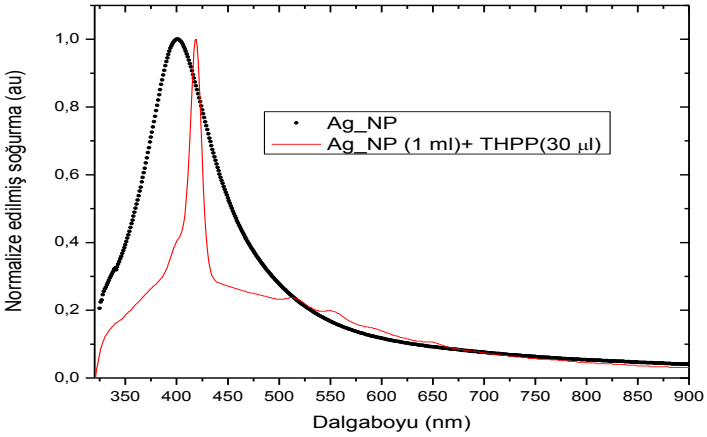
Şekil 4.3 THPP boyasının aseton çözücüsü içerisindeki doğrusal soğurma grafiği

THPP porfirin boyası nanoparçacıklar üzerine kaplanmadan önce bu boyanın zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma deneyleri yapılmıştır (Şekil 4.4). Şekil 4.4 de verilen grafikte yoğun bir derişime sahip olan ($1{,}4x10^{-4}$ M) THPP porfirin boyasının 450 nm civarında şiddetli ve çok uzun ömürlü ESA sinyaline sahip olduğu aynı zamanda ≃525 nm ve ≃560 nm civarında da düşük şiddetli uzun ömürlü ESA sinyaline sahip olduğu görülüyor. Bu çalışmada farklı miktarda THPP porfirin boyası 1 ml Ag_NP içerisine eklenerek değişen boya miktarının enerji transfer mekanizması üzerine etkisi incelenmesi amaçlanmıştır.



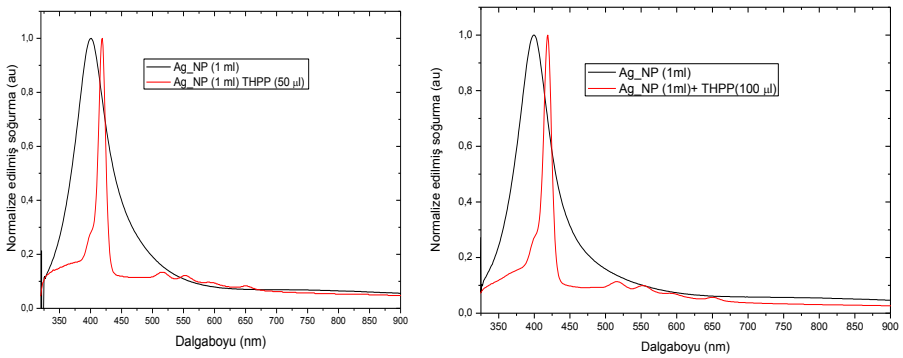
Şekil 4.4 THPP boyasının 400 nm dalgaboyu 1μJ enerjili pompa ışını kullanılarak yapılan zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma

Daha sonra, farklı miktarda THPP porfirin boyası 1 ml Ag_NP içerisine eklenerek değişen boya miktarının enerji transfer mekanizması üzerine etkisi incelenmesi amaçlanmıştır. Bu nedenle boya ve Ag_NP karışımlarının doğrusal ve zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma deneyleri yapılmıştır:



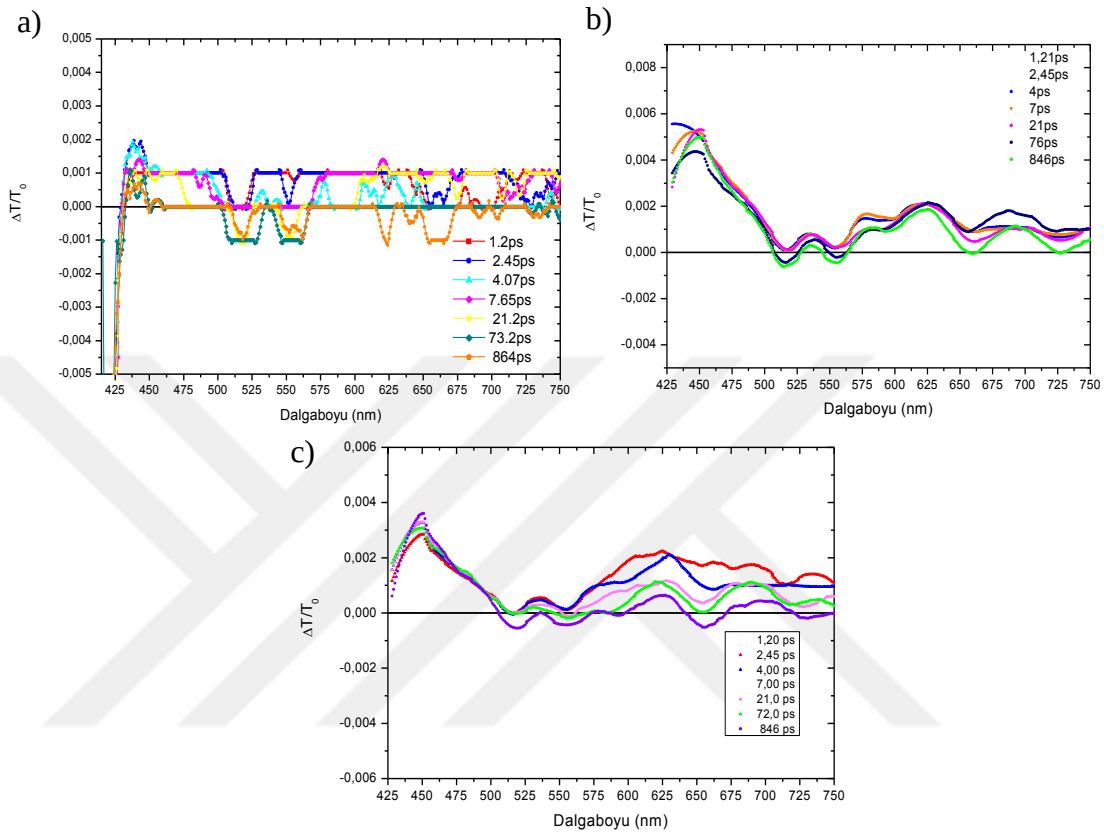
Şekil 4.5 Ag_NP (1 ml)+THPP (30 µl) doğrusal soğurma grafiği

Şekil 4.5'de verilen grafikte Ag_NP (1 ml)+THPP (30 µl) çözeltisinin 500-650 nm aralığında soğurmasının arttığı görülüyor. Bu durum literatürde zayıf çiftlenim (weak coupling) olarak adlandırılmaktadır (Murphy, vd. 2011). Boya miktarının etkisinin görülmesi amacı ile Ag_NP (1 ml) ile farklı miktarda THPP boyası (50 µl ve 100 µl) karıştırılmıştır, bu karışımların doğrusal soğurma spektrumları şekil 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.6'da Şekil 4.5'te olduğu gibi 500-650 nm aralığında soğurmanın arttığı gözlemlenememiştir. Bunun nedeni olarak ortamda çiftlenime katılmayan fazla THPP moleküllerinin olduğu düşünülmektedir. Çiftlenime katılmayan yani Ag_NP üzerine tutunamayan boya moleküllerini uzaklaştırmak için santrifüj işleminin yapılması gerekmektedir (Balcı, vd. 2014). Ancak, mevcut koşullar dahilinde karışımların santrifüj işlemleri gerçekleştirilememiştir.



Şekil 4.6 Ag_NP (1 ml)+THPP (50 µl) ve Ag_NP (1 ml)+THPP (100 µl) karışımlarının doğrusal soğurma grafiği

Bu karışımlarda zayıf çiftlenim olayının gerçekleşip gerçekleşmediğini daha net gözleye bilmek için karışımların pom pa-gözlem deneyleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.7).

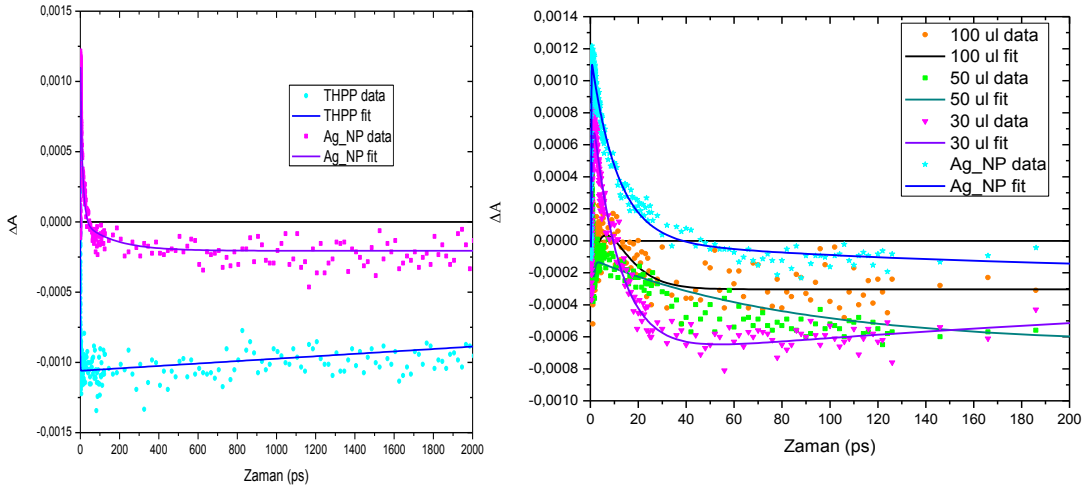


Şekil 4.7 a) Ag_NP (1 ml)+ THPP (30 µl) b) Ag_NP (1 ml)+THPP (50 µl) c) Ag_NP (1 ml)+ THPP (100 µl) zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği (400 nm 1uJ pompa ışını ile uyarılan)

Şekil 4.7a' da zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiğinde ≃525 nm ve ≃ 555 nm civarında ortaya çıkan ESA sinyalinin zamanla azaldığı görülüyor. Literatürde zayıf çiftlenime sahip örneklerde benzer azalmanın gözlemlendiği rapor edilmiştir (Murphy, vd. 2011).

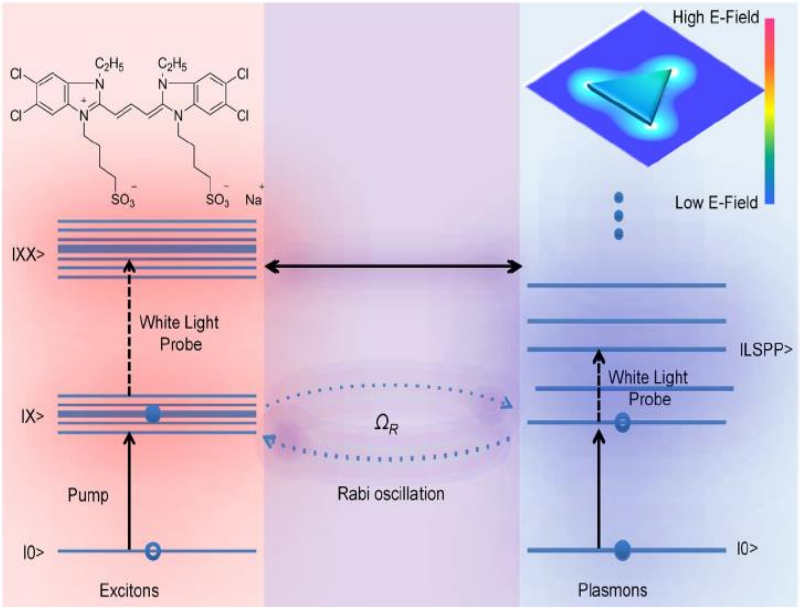
Zamana bağlı dinamiklerin daha iyi anlaşılabilmesi için belirli dalga boyundaki sinyallerin zamanla değişimleri Şekil 4.8' de verilmiştir. Şekil 4.8 a' da ve Şekil 4.8 b' de 555 nm dalga boyuna sahip sinyallerin zamana bağlı değişim grafiklerinde Ag_NP'nin kısa ömürlü bir ESA sinyaline sahip olduğu ve THPP' nin bu dalga

boyunda düşük şiddette bir satürasyon sinyalinin olduğu görülümektedir. THPP' nin bu dalga boyunda satürasyon sinyalinde uzun süre boyunca bir değişim (artma-azalma) görülmüyor Ag_NP + THPP sisteminin bu dalga boyunda zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiğinde Ag_NP ve THPP' nin bu dalga boyunda zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiğinden farklı olarak hızlı bir şekilde ESA sinyalinden satürasyon sinyaline geçiş görülüyor. Ag_NP + THPP çiftleşmiş sistemde Ag_NP miktarı arttıkça satürasyon sinyalinin arttığı görülüyor, bu sonuçların literatür ile uyumlu olması bize Ag_NP + THPP sistemimizin zayıf çiftlenim özelliği gösterdiğini kanıtlamıştır (Murphy, vd. 2011). Literatürde bu durum, iki farklı sinyalin farklı zamanlarda üst üste binmesi olarak, yani kısa ömürlü ESA ile uzun ömürlü satürasyon sinyalinin üst üste binmesi olarak açıklanıyor. 400 nm'de gelen pompa ışını hem THPP, hem de Ag_NP'yi aynı anda uyarabilir ve 555 nm'de Ag_NP + THPP sisteminin en düşük enerjili uyarılmış seviye soğurmasını doyuma (satürasyon) ulaştırabilir. ESA THPP'den Ag-NP ye yük aktarması şeklinde meydana gelebilir ve yüksel olarak ayrılmış düzeylerin oluşmasına neden olabilir. ($THPP^+$ ve Ag^-). Uyarılmış düzey sonlanırken doyurulmuş düzey dominant hale gelir, bu da uzun ömürlü bir yük transfer düzeyini oluşturur (Murphy, vd. 2011).



Şekil 4.8 a) Ag_NP/ THPP b) Ag_NP+30 µl/ Ag_NP+ 50 µl / Ag_NP+100 µl boya ve nanoparçacık karışımlarının zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği (400 nm dalgaboyunda 1 µJ enerjide pompa ışını ile uyarılan)

Ag_Nanoprizma ve J-aggrege boyaları arasındaki çiftlenim literatürde daha önce TDBC boyası ile çalışılmıştır (Yağlıoğlu vd. 2003, Balcı vd. 2014). J aggregate eksitonları ile nanoprizma plazmonları arasında enerji aktarımının osilasyon şeklinde olduğu bilinmektedir. Literatürden alınan osilasyonun şemalatırılmış gösterimi Şekil 4. 9' da verilmektedir.

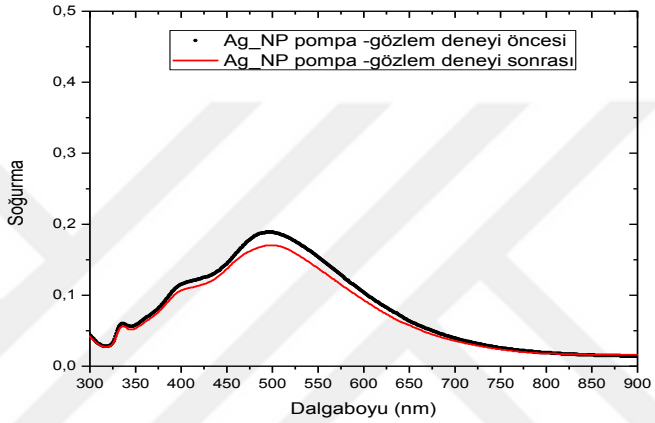


Şekil 4.9 Ag_Nanoprizma ve TDBC boyası arasındaki osilasyonun şemalatırılmış gösterimi (Balcı vd. 2014)

Şekil 4.9' da verilen şemada plazmon tarafından soğurulan elektronların gözlem ışını gönderildiğide plazmonun bir üst düzey bandına geçmesi beklenir. Çiftlenmiş sistemlerde plazmon ile eksiton uyarılmış seviyeleri arasında ultrahızlı bir elektron transferi olduğu için çiftlenmiş sistemlerde plazmon tarafından soğurulan elektron plazmondan ultrahızlı olarak eksitonun uyarılmış seviyelerine geçiş yapabilir. Aynı şekilde eksiton tarafından soğurulan elektron plazmonun uyarılmış enerji düzeyine ultrahızlı geçiş yapabilir ve bu şekilde bir osilasyon devam eder. Bu osilasyon nedeniyle uyarılmış seviye ömürlerinde uzama meydana geldiği gözlemlenir (Balcı vd. 2014).

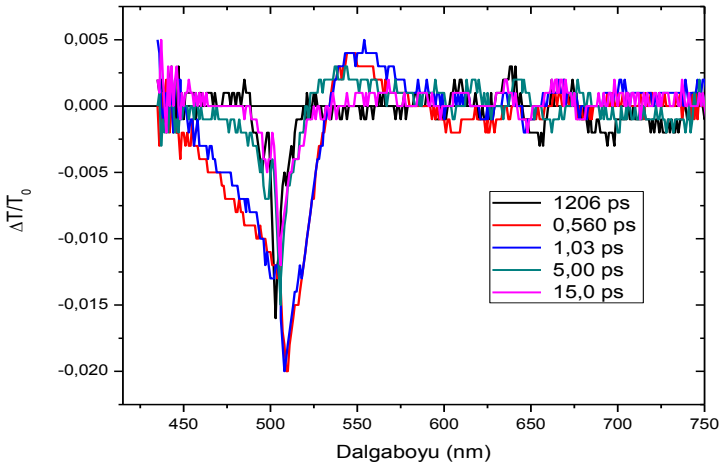
4.2 Gümüş Nanoprizmalar ve Sch 3,4-OH BDP Boyası ile Yapılan Çalışmalar

Şekil 4.9’ da gümüş nanoprizmaların pompa-gözlem deneyi öncesi ve sonrasında alınmış doğrusal soğurma grafikleri verilmiştir. Hem deney öncesinde hem de deney sonrasında soğurma grafiğinin alınmasının sebebi gümüş nanoprizmaların deney süresince üzerine düşen yüksek şiddetli pompa ışını ile herhangi bir deformasyona uğrayıp uğramadığını anlamak içindir.

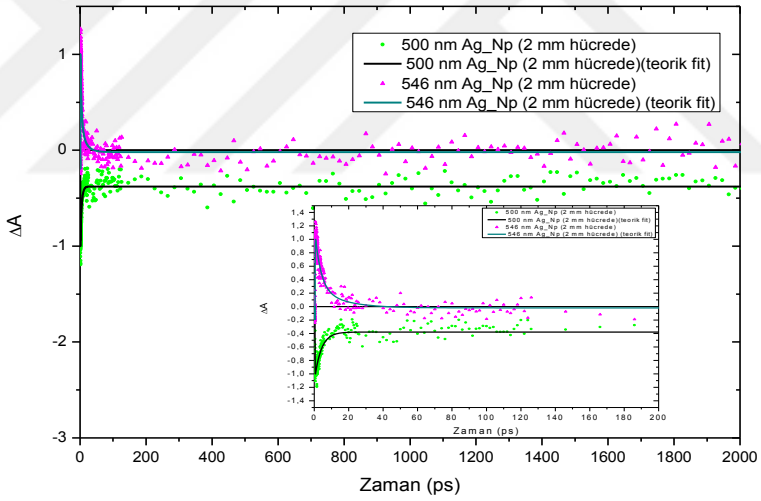


Şekil 4.9 Ag_Nanoprizma doğrusal soğurma grafiği 2 mm’lik hücrede alınmıştır

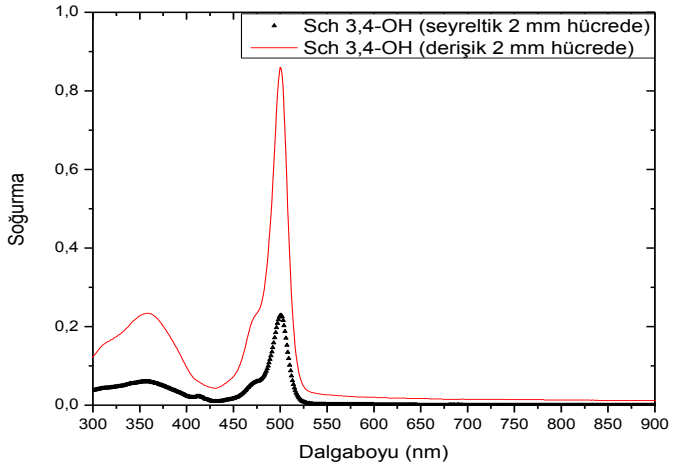
Gümüş nanoparçacıkların pompa-gözlem deneyi öncesi ve sonrasında alınan doğrusal soğurma grafiklerinde bir farklılık gözlenmemiştir. Gümüş nanoprizmaların 500 nm dalga boyu ve 1 µJ enerjide pompa-gözlem deneyi gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.10’ da üçgen prizma şeklindeki nanoparçacıkların 430-525nm dalga boyu aralığında belirgin bir doyum (satürasyon) sinyali gösterdiği ve 525nm-575nm dalga boyu aralığında da belirgin bir uyarılmış düzey soğurmasına (ESA) sahip oldukları gözlendi (Balcı vd. 2016) .



Şekil 4.10 Ag_Nanoprizma' ların zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği (pompa dalga boyu 500 nm, pompa enerjisi 1 μJ, 2 mm optik yolu olan hücrede)

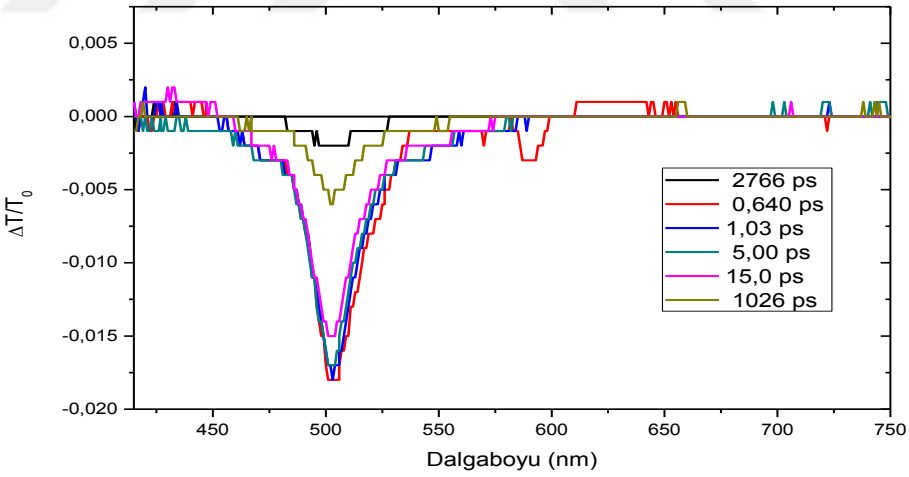


Şekil 4.11 Ag_Nanoprizma' ların 500 nm ve 546 nm' deki satürasyon ve ESA sinyallerinin zamanla değişimi

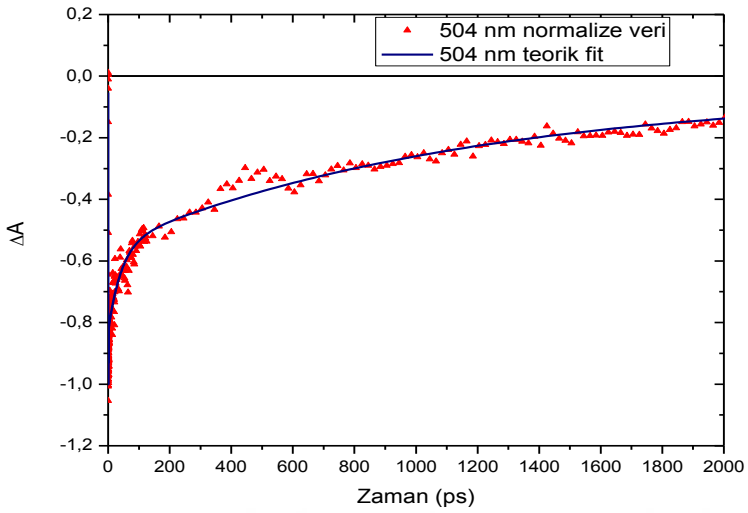


Şekil 4.12 Sch 3,4-OH BDP boyasının doğrusal soğurma grafiği

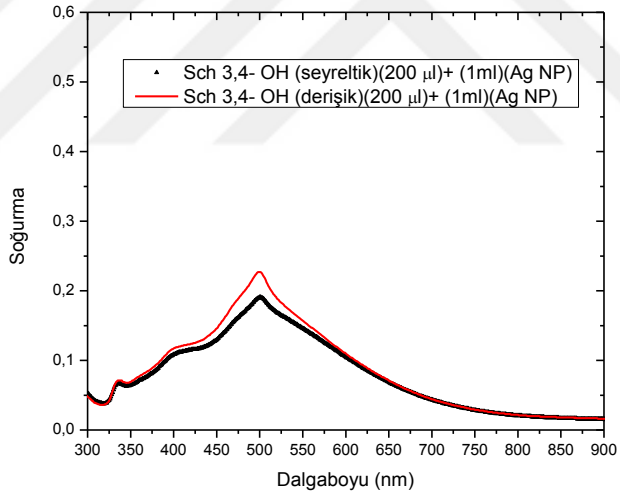
Şekil 4.13' de Sch 3,4-OH BDP boyasının zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği verilmiştir, Şekil 4.13' de de görüldüğü gibi 450-575nm dalga boyu aralığında uzun ömürlü bir satürasyon sinyali gözlenmiştir.



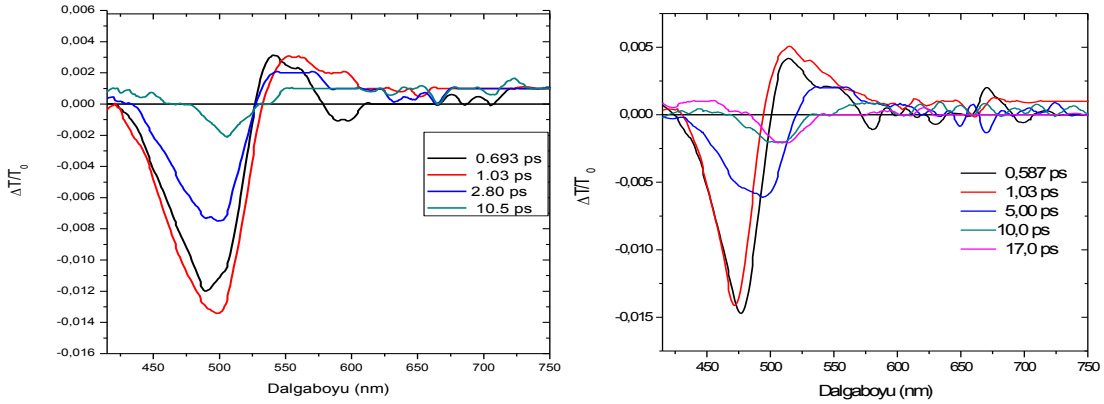
Şekil 4.13 Sch 3,4-OH BDP (2 mm hücrede) zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği (500 nm dalga boyu, 1 μJ enerjili pompa ışını uyarması ile)



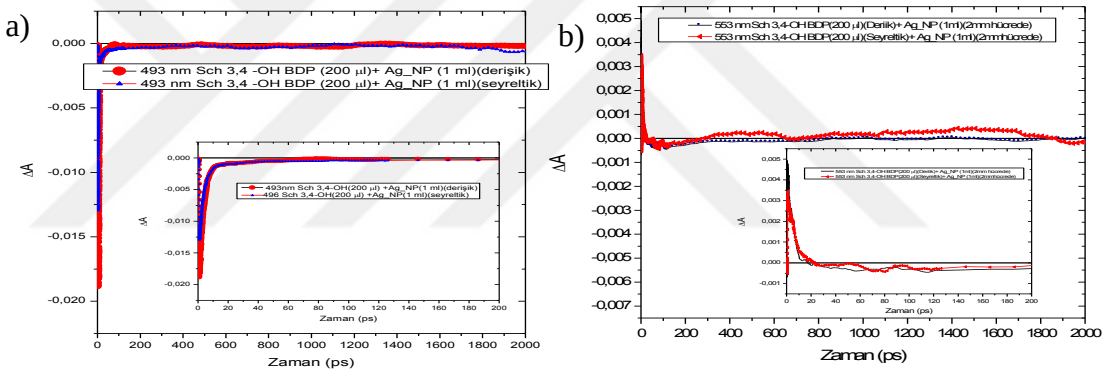
Şekil 4.14 Sch 3,4-OH BDP (2 mm hücrede) dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği (500 nm dalga boyu, 1 µJ enerjili pompa ışını uyarması ile)



Şekil 4.15 Ag_Nanoprizma (1 ml) +Sch3,4-OH BDP(derişik)(200 µl) ve Ag_Nanoprizma (1 ml) +Sch 3,4-OH BDP(seyreltik)(200 µl) karışımlarının doğrusal soğurma grafikleri



Şekil 4.16 Sch 3,4-OH BDP (200 µl seyreltik) + Ag_Nanoprizma (1 ml) ve Sch 3,4-OH BDP (200 µl derişik) + Ag_Nanoprizma (1 ml) (pompa dalga boyu 500 nm, pompa enerjisi 1 µj, 2 mm optik yolu olan hücrede)



Şekil 4.17 Sch 3,4-OH BDP (200 µl derişik) + Ag_Nanoprizma (1ml) ve Sch 3,4-OH BDP (200 µl seyreltik) + Ag_Nanoprizma (1 ml) (pompa dalga boyu 500 nm, pompa enerjisi 1 µj, 2 mm optik yolu olan hücrede)

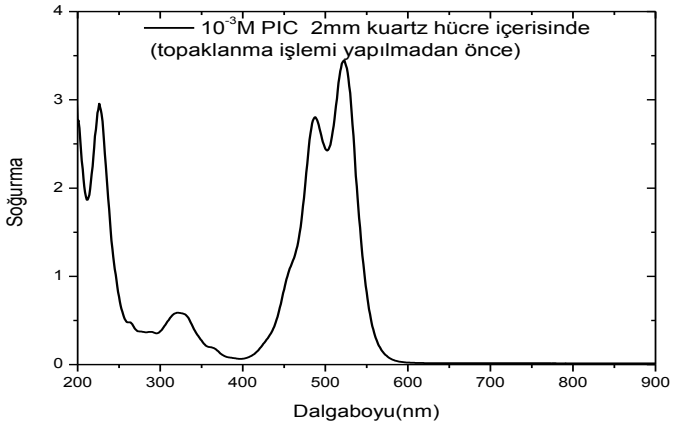
Artan boya derişimi ile Şekil 4.17 (b)' de ESA sinyalinin şiddetinin arttığı görülüyor. Yukarıdaki grafiklerde verilen zamana bağlı soğurma grafiklerinde görülebileceği gibi bu özellik Sch 3,4-OH BDP ve Ag_Nanoprizma karışımına ait bir özelliktir. Şekil 4.10' da Ag_Nanoprizma' larin ≃ 550 nm civarında ESA sinyaline sahip oldukları ve Şekil 4.13' de Sch 3,4-OH BDP' nin bu dalga boyunda bir sinyalinin bulunmadığı görülüyor. Karışımda artan boya derişimiyle ≃ 550 nm bant genişliğinde gözlenen ESA sinyalin şiddetinin arttığı ve ömrün kısaldığı görülüyor. Bu durum Sch 3,4-OH BDP ve Ag_Nanoprizma arasında herhangi bir osilasyon olmadığını (yani çiftlenimli bir sistem

olmadığını) düşündürüyor. Buradaki sistemde Ag_Nanoprizmalar tarafından soğurulan elektronların Sch3,4-OH BDP boyasına geçtiği ve hızlı bir şekilde boyanın taban seviyesine düştüğünü görüyoruz. Şekil 4.17 (b)'de görüldüğü boya derişimi arttıkça bu dalga boyundaki ömrün daha hızlı sonlandığı görülüyor. Şekil 4.17 (a)' da satürasyon sinyalinin şiddetinin arttığı fakat ömürde bir değişim olmadığı görülüyor. Bu sonuçta sistemimizin çiftlenimli olmadığı yönündeki düşüncemize destek oluşturuyor.

Bu aşamaya kadar elde edilen deneysel bulgular bize zayıf çiftlenimli ve çiftlenimsiz sistemler hakkında bilgi vermiş oldu. Burada kuvvetli çiftlenim görülmemesinin sebebinin boyanın topaklanma (agregasyon) özelliği göstermemesi olduğu düşünülmüştür. Çünkü tez çalışmasının bünyesinde yürütüldüğü grup tarafından daha önce yapılan çalışmalarda (Balcı, vd.2014, Balcı, vd. 2016) gümüş nanoprizmalar kullanılmış ve ultra kuvvetli çiftlenim gözlenmiştir. Bu nedenle topaklanma özelliği gösteren ve literatürde ultra hızlı pompa gözlem deneyleri ile plazmon eksiton çiftlenimi çalışılmamış bir boyanın kullanılması uygun görüldü. Bunun için "Sigma Aldrich" firmasının ürettiği PIC boyası satın alındı ve yukarıdaki çalışmalar tekrar edildi.

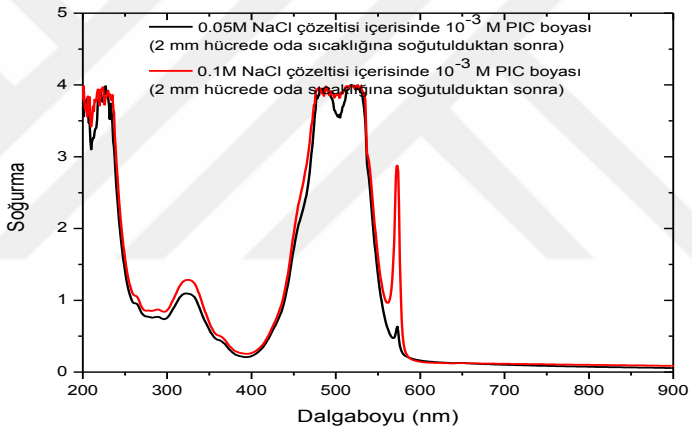
4.3 Gümüş Nanoprizma ve PIC J-Aggregate Boya ile Yapılan Çalışmalar

Şekil 4.18' de $1x10^{-3}$ M derişimde saf su ile hazırlanan PIC boyasının doğrusal soğurma grafiği verilmiştir.



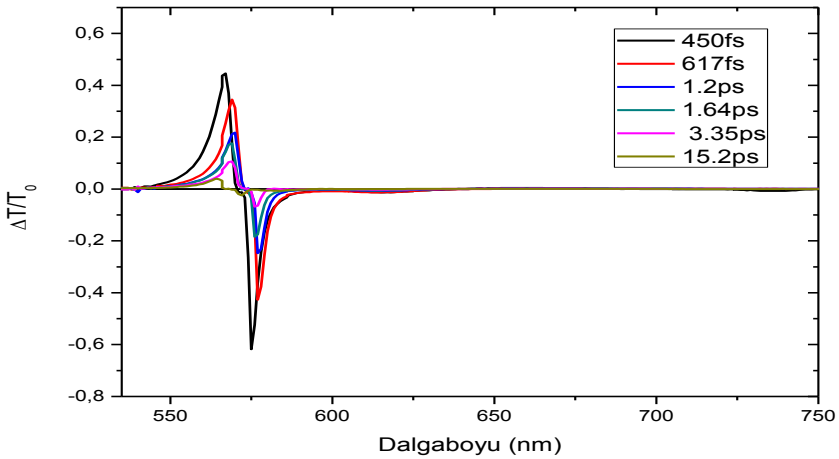
Şekil 4.18 PIC boyasının saf su içerisindeki doğrusal soğurma grafiği

Yukarıdaki grafiğe göre düşük konsantrasyonda, topaklanma oluşmayan PIC boyasının 490 nm ve 525 nm dalga boylarında monomer bantlarına sahip olduğu görülmektedir. Bu boyanın plazmon eksiton çiftleniminde kullanılabilmesi için J-aggregate (JA) özelliği göstermesi gerekmektedir (DeLacy, vd. 2015). PIC boyasının topaklanma (JA) işlemi şöyledir, PIC boyası sırasıyla 0,05 M ve 0,1 M NaCl sulu çözeltisinde $1x10^{-3}$ M derişime sahip olacak şekilde hazırlanmıştır, boyanın bu çözeltilerde çözünmesi ve topaklanması için (J-aggregate olması için) çözelti ultrasonik banyoda 60℃' ye kadar ısıtılmıştır, daha sonra elde edilen çözeltinin doğrusal soğurma grafiğini almak için oda sıcaklığına gelene kadar soğuması beklenmiştir (Struganova 2000 ve Kevin vd. 2006). Şekil 4.19' da topaklanma işlemine maruz kalmış boyanın doğrusal soğurma grafiği verilmektedir.



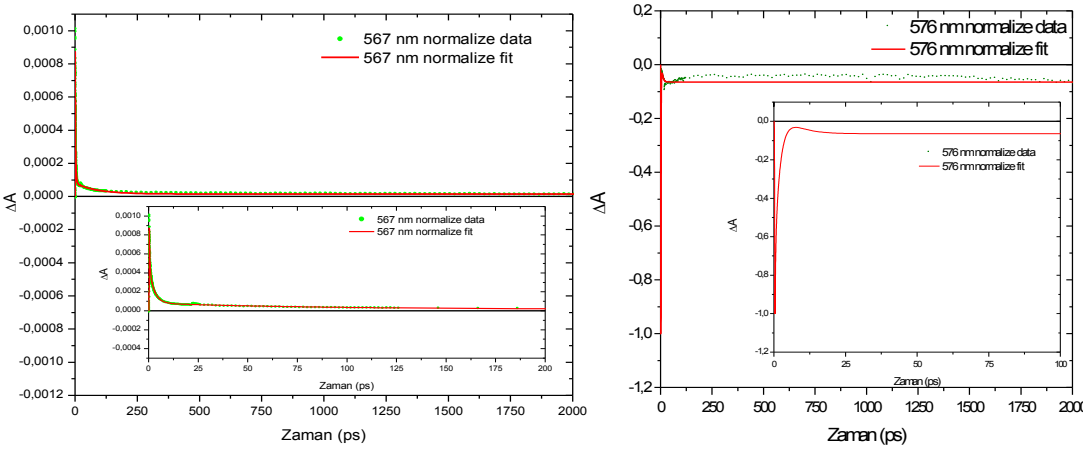
Şekil 4.19 PIC boyasının J-aggregate halinin doğrusal soğurma spektrumu

Şekil 4.19' dan görüldüğü gibi 0,1 M NaCl sulu çözeltisindeki boya daha iyi topaklanma özelliği göstermiştir. Bu nedenle çalışmalarda 0,1 M NaCl sulu çözeltisinde $1x10^{-3}$ M PIC boyasının kullanılmasına karar verilmiştir. Boyanın JA özelliği gösterdiği dalga boyu 575 nm'dir. Boyanın enerji mekanizmasının anlaşılabilmesi için pompa-gözlem deneyleri gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.20).



Şekil 4.20 JA-PIC boyasının zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği (575 nm dalgaboyunda 0,25 µJ enerjide pompa ışını ile uyarılan)

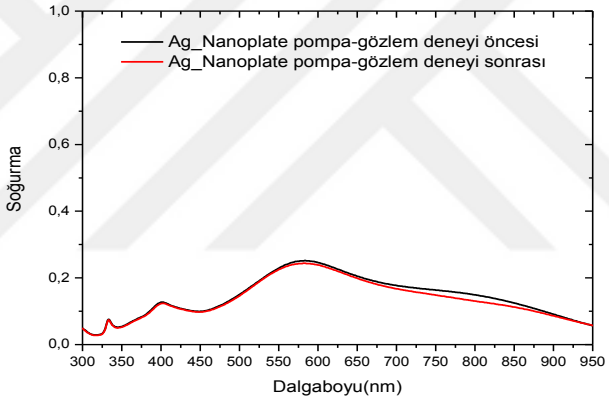
Şekil 4.20' den görüldüğü gibi 575 nm dalga boyunda ve 0,25 µJ enerjide pompa ışınına maruz bırakılan JA-PIC boyasının 567 nm civarında pozitif soğurma sinyali, bir eksitondan diğer eksitona ESA sinyaline karşılık gelmektedir ve 576 nm civarında negatif soğurma sinyali satürasyon sinyaline ve uyarılmış emisyon sinyaline karşılık gelmektedir. Şekil 4.20' de görülen sinyaller tipik J-aggergate siyanin boyalarının sergilediği sinyallerdir ve literatürle uyumludur (Yağlıoğlu vd. 2003, Balcı vd. 2014).



Şekil 4.21 PIC boyasının 567 nm ve 576 nm'de dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği (575 nm dalga boyunda 0,25 µJ enerjide pompa ışını ile uyarılan)

Şekil 4.21 de 575 nm dalga boyunda ve 0,25 µJ enerjide pompa ışınına maruz bırakılan JA-PIC boyasının dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiklerinden görüldüğü gibi 567 nm dalga boyunda uzun ömürlü bir ESA sinyaline ve 576 nm civarında bir satürasyon sinyaline sahip olduğu görülmektedir. Fit işlemi Surface Xplorer programı kullanılarak yapılmıştır.

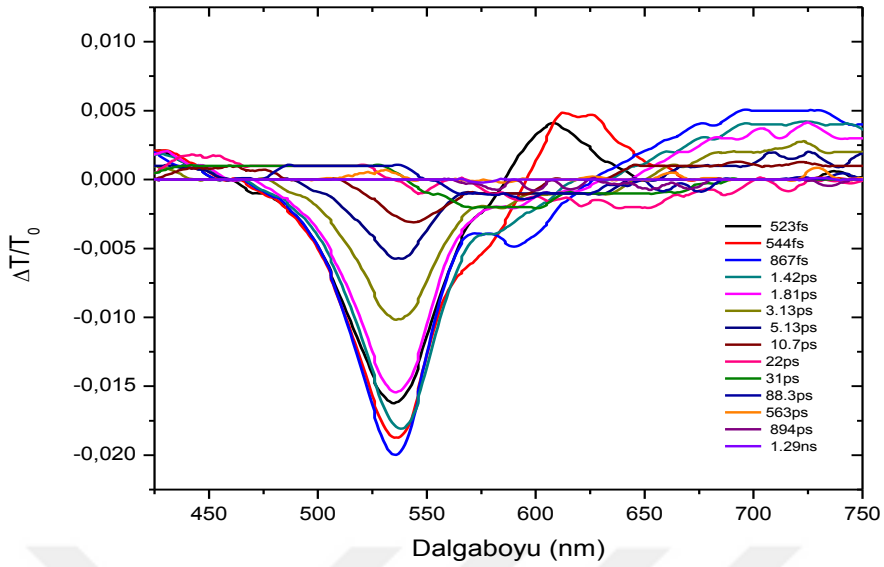
JA-PIC boyasının doğrusal soğurma spektrumu ile çakışan soğurma bandına sahip Nanoprizma formunda nanoparçacık kullanılmasına karar verilmiştir. Bu nedenle "Nanocomposix" firmasından boyutları 30± 10 nm çap 10 nm kalınlık arasında olan nanoprizma satın alınmıştır. Şekil 4.22'de Ag nanoprizmaların doğrusal soğurma grafiği verilmektedir.



Şekil 4.22 Ag_nanoprizmaların doğrusal soğurma spektrumu

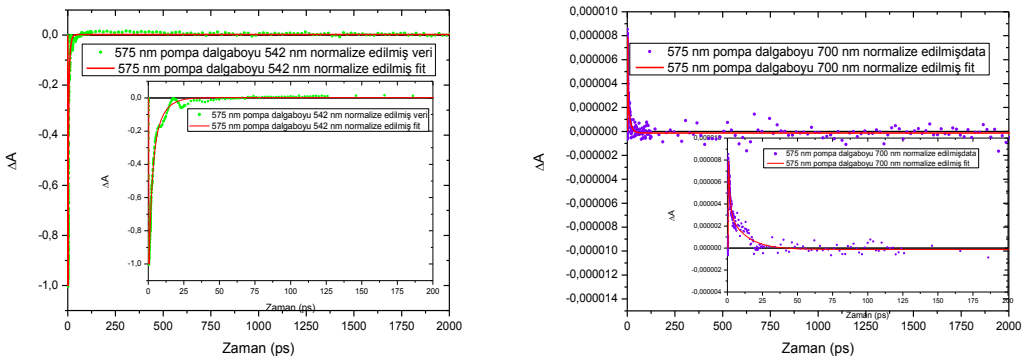
Şekil 4.22'de Ag nanoprizmaların doğrusal soğurma grafiği verilmektedir, grafikten görüldüğü üzere Ag nanoprizmaların soğurma bandının maksimum olduğu dalga boyu ile JA-PIC boyasının soğurma bandının maksimum olduğu dalga boyu çakışmaktadır. Bu kuvvetli plazmon-eksiton çiftlenimi görülebilmesi için gerekli olan bir özelliktir (Balcı, vd. 2014, 2016).

Satın alınan Ag nanoprizmaların zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafikleri Şekil 4.23' de verilmektedir.



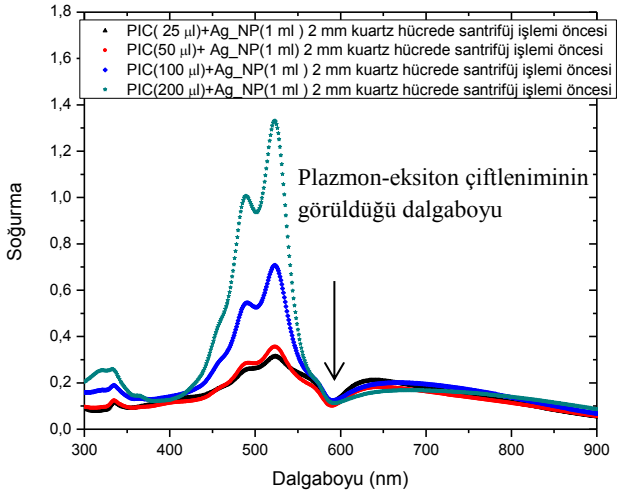
Şekil 4.23 Ag_Nanoprizma' lerin zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği (575 nm dalga byounda 0,25 μJ enerjide pompa ışını ile uyarılan)

Şekil 4.23' de Ag_Nanoprizma'in zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği verilmektedir. Grafikten görüldüğü üzere Ag_Nanoprizma' lar 575 nm dalga boyunda pompa ışını ile uyarılmıştır ve 542 nm dalga boyunda satürasyon 700 nm dalga boyunda ise ESA sinyaline sahip olduğu görülmektedir. Ag Nanoprizma' nın zamana bağlı spektrumları, yüksek enerji tarafındaki satürasyon sinyalinin zamanla azaldığı, düşük enerji tarafında soğurmanın yükseldiğini görülüyor. Ag Nanoprizmalar için aynı özellikler gözlenmiştir ve dipol rezonans bandının kırmızıya kayması ile ilişkilendirilmiştir (Sinan B. Gül Y. Applied Physics 2014). 20 ps süresi boyunca gözlenen güçlü satürasyon sinyalinden sonra, zayıf daha uzun ömürlü bir sinyal görülmektedir (Şekil 2.24 a-b). Bu özellikler literatürde sırasıyla elektron soğutması, parçacık titreşimleri ve parçacık kafes soğutması ile ilişkilendirilmiştir (Bonancia vd. 2005, Staleva and Hartland 2008).



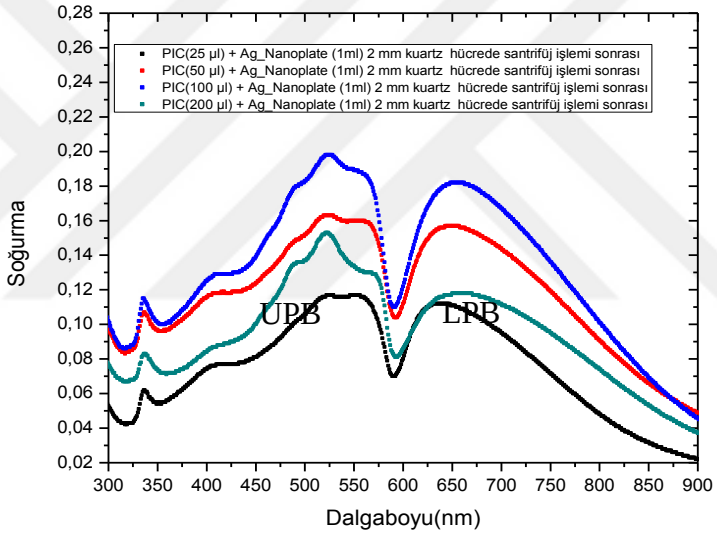
Şekil 4.24 Ag_Nanoprizma' ların 542 nm ve 700 nm 'de dalgaboyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği (575 nm dalga boyunda 0,25 µJ enerjide pompa ışını ile uyarılan)

JA-PIC boya + Ag_Nanoprizma çözeltisi boya konsantrasyonunun çiftlenime etkisini anlayabilmek için dört farklı konsantrasyonda hazırlanmıştır. Sırasıyla 1 ml' lik Ag_Nanoprizma içerisine 25 µl, 50 µl, 100 µl, 200 µl PIC çözeltisi eklenmiştir. Şekil 4.25' de oluşturulan bu çözeltilerin doğrusal soğurma grafikleri görülmektedir. JA-PIC boyanın ve Ag_Nanoprizma' ların soğurma grafiğinden farklı olarak 575 nm dalga boyu civarından soğurmada düşüş meydana geldiği görülüyor. Ag_Nanoprizma' ların (plasmon) bandının, JA-PIC boyasının (excitons) rezonans enerjisinin olduğu dalga boyunda soğurmasının düştüğü görülüyor. Literatürde bu oluşum Ag_Nanoprizma' lar ve JA-PIC boyası arasında plazmon-eksiton çifti oluşumunu göstermektedir (DeLacy, vd. 2015).



Şekil 4.25 JA-PIC boyası + Ag_Nanoprizma çözeltilerinin doğrusal soğurma grafiği

Değişik miktarlarda hazırlanan JA-PIC boyası + Ag_Nanoprizma çözeltisinin şekil 4.25' te verilen soğurma grafiğinden de görüldüğü gibi plazmon-eksiton çiftlenimi meydana gelen bölgede soğurmanın düştüğünün gözlenmesine rağmen 490-525 nm dalga boylarında soğurmanın ortamda artan JA-PIC boyası miktarı ile arttığı gözlenmiştir. Bunun nedeni olarak çözelti ortamında çiftlenime katılmayan fazla JA-PIC boya moleküllerinin olduğu düşünülmüştür ve bu sebeple çözeltilere santrifüj işlemi uygulanmıştır (Sinan B., Gül Y. 2016). Santrifüj işlemi her bir çözelti için 13000 rpm değerinde 10 dk süreyle uygulanmıştır. Santrifüj sonrası ayrıştırma işlemi yapıldıktan sonra örneklerin her biri 1 ml saf su içerisinde çözülmüştür ve bu işlemler sonrasında doğrusal soğurma spektrumları alınmıştır.

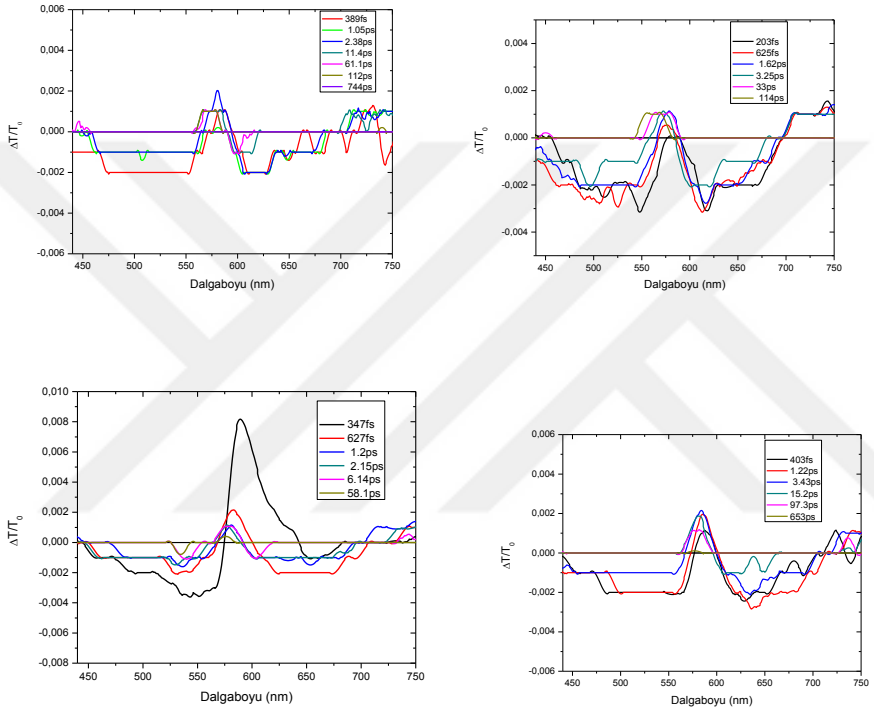


Şekil 4.26 JA-PIC boyası + Ag_Nanoprizma çözeltilerinin santrifüj işlemi sonrası doğrusal soğurma grafiği

Şekil 4.26' dan santrifüj işlemi sonrasında alınan doğrusal soğurma grafiklerinde 490-525 nm dalga boyalarında yer alan soğurma piklerinin kaybolduğu görülmektedir. Santrifüj işlemi sonrasında hazırlanan her bir örneğin 0,25 µJ pompa enerjisinde pompa-gözlem spektroskopisi deneyleri gerçekleştirilmiştir. JA-PIC boyası + Ag_Nanoprizma çözeltisinin zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiğine bakıldığında, çözeltinin, Ag_Nanoprizma ve JA-PIC boyasının zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiğinden farklı özellikler gösterdiği görülmektedir. Bu yeni düzeyler alt polariton bandı (LPB) ve üst polariton bandı (UPB) olarak adlandırılan iki polariton bandı

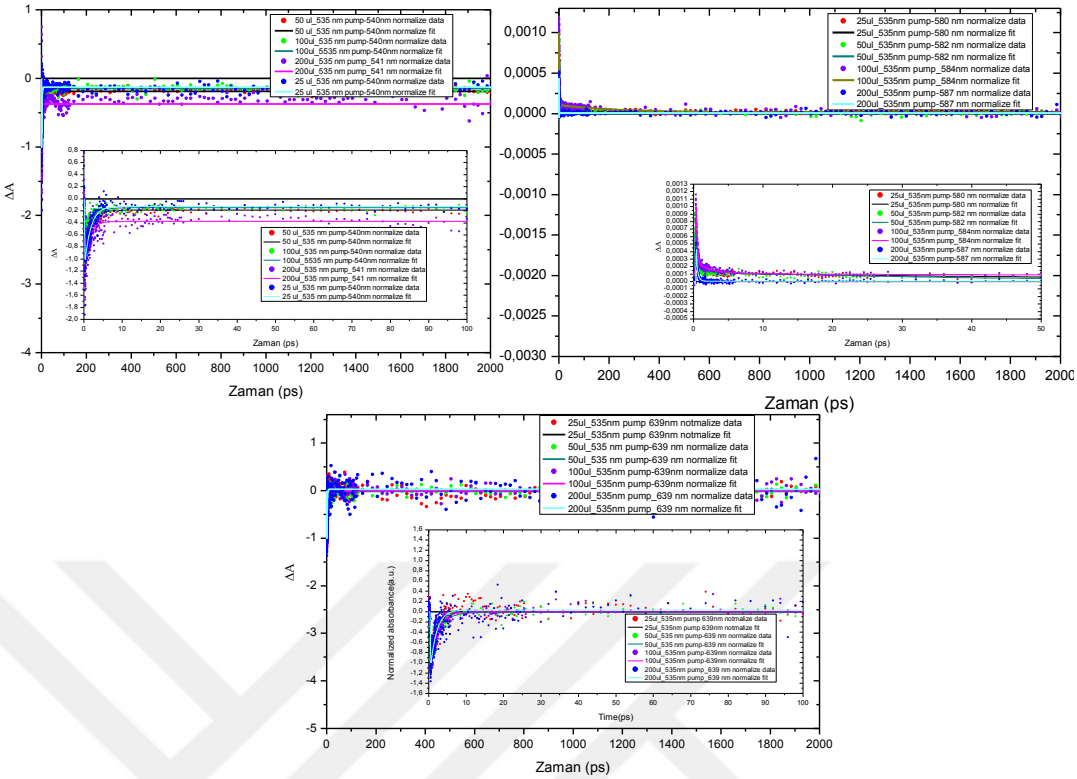
göstermektedir. Bantlar, plazmon-eksiton etkileşim şiddetinin bir göstergesi olan Rabi ayrılma enerjisi denilen bir enerji değeriyle ayrılır (Balcı vd., 2014). Her örnek hem UPB (535 nm) hem de LPB (655 nm) dalga boylarında pompa ışını gönderilerek uyarılmıştır.

4.3.1 Ag_NP + JA PIC boya çözeltilerinin UPB (535 nm) bölgesindeki pompa-gözlem deneyleri



Şekil 4.27 a) Ag_Nanoprizma(1ml)-PIC(25 µl) b) Ag_Nanoprizma(1ml)-PIC(50 µl) c) Ag_Nanoprizma(1ml)-PIC(100 µl) d) Ag_Nanoprizma(1ml)-PIC(200 µl) zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği (Santrifüj işlemi sonrası 535 nm dalga boyunda 0,25µJ enerjide pompa ışını ile uyarılan)

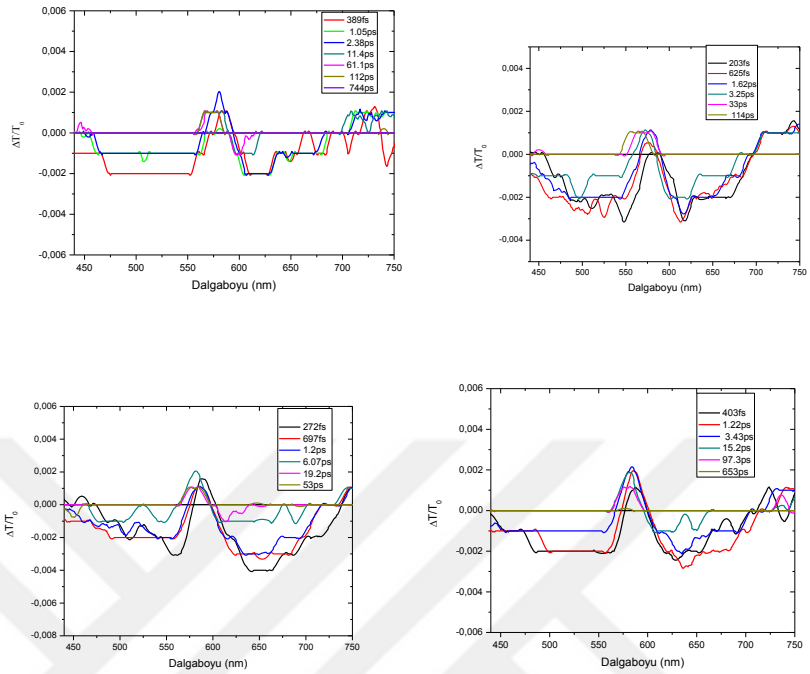
İki satürasyon sinyali arasındaki pozitif sinyalin JA-PIC boyasından Ag_Nanoprizma' ya elektron transferinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Bu anlamda, çiftlenme kuvveti, eksiton sayısındaki değişimden etkilenmektedir. Şekil 4.27' de görüldüğü gibi değişen boya miktarına göre ESA ve ST sinyallerinin şiddetinde değişim gözlenmektedir.



Şekil 4.28 Santrifüj işlemi sonrası 535 nm dalga boyunda 0,25 µJ enerjide pompa ışını ile uyarılan Ag_Nanoprizma (1ml) – PIC (25µl), Ag_Nanoprizma (1ml) – PIC (50 µl), Ag_Nanoprizma (1ml)-PIC (100 µl), Ag_Nanoprizma (1ml)-PIC (200 µl) çözeltilerinin a) 580 nm b) 540 nm c) 639 nm‘ de dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği

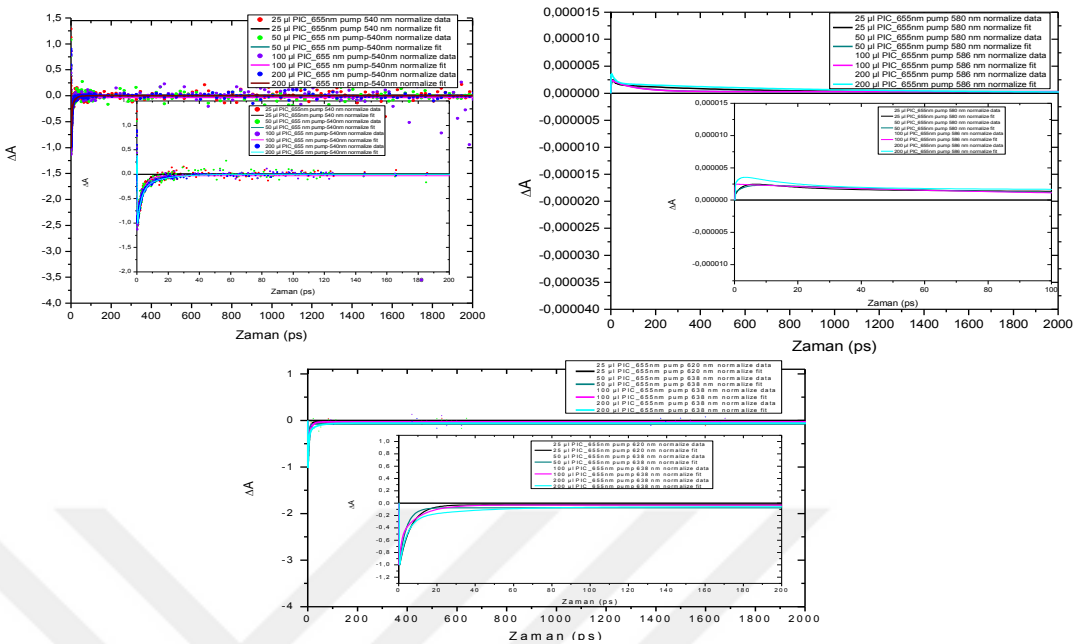
Şekil 4.28’ de verilen grafiklerde çiftlenme kuvveti arttıkça ESA ve ST ömürlerinde uzama meydana gelmektedir. Bu durumun plazmon-eksiton arasındaki enerji alışverişinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Şekil 4.28’ de UPB ömrünün LPB ömründen daha uzun olduğu görülüyor.

4.3.2 Ag_NP + JA PIC boya çözeltilerinin LPB (655 nm) bölgesindeki pompa-gözlem deneyleri



Şekil 4.29 Santrifüj işlemi sonrası 655 nm dalgaboyu 0,25µJ enerjide pompa ışını ile uyarılan a) Ag_Nanoprizma (1ml)-PIC(25 µl) b) Ag_Nanoprizma (1ml)-PIC(50 µl) c) Ag_Nanoprizma(1ml)-PIC(100 µl) d) Ag_Nanoprizma (1ml)-PIC(200 µl) çözeltilerinin zamana bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği

Şekil 4.27 ve Şekil 4.29 birbiri ile kıyaslandığında örneklerin 535 nm' de (UPB' da) pompalandığında UPB bölgesindeki ST sinyalinin LPB bölgesindeki ST sinyalinden daha güçlü olduğu görülüyor. Aynı durum 655 nm (LPB) pompa gözlem deneyi içinde geçerlidir, LPB bölgesindeki ST sinyalinin UPB'daki ST sinyalinden daha güçlü olduğu fark ediliyor. Çiftlenme şiddeti arttıkça plazmon-eksiton arasındaki elektron osilasyonundan dolayı UPB ve LBP bölgelerinde ömürlerin uzadığı görülüyor.



Şekil 4.30 Ag_Nanoprizma (1ml) – PIC (25µl), Ag_Nanoprizma (1ml) –PIC (50 µl), Ag_Nanoprizma (1ml)-PIC (100 µl), Ag_Nanoprizma (1ml)-PIC (200 µl) çözeltilerinin a) 540 nm b) 580 nm c) 638 nm 'de dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiği (Santrifüj işlemi sonrası 655 nm dalga boyunda 0,25µJ enerjide pompa ışını ile uyarılan)

Şekil 4.28 ve Şekil 4.30 birbiri ile kıyaslandığında hem UPB dalgaboyunda pompa sinyali gönderildiğinde ve hem de LPB dalgaboyunda pompa sinyali gönderildiğinde, LPB bölgesindeki ST sinyalinin daha uzun ömürlü olduğu görülüyor.

5. SONUÇLAR

Bu tez çalışmasında, plazmon-eksiton çiftlenim özelliği farklı boyalar ve nanoyapılar kullanılarak incelenmiştir. Lazer boyalarından farklı olarak (örn. TDBC, PIC vb.) organik boyalar ile gümüş nanoparçacıklar arasındaki enerji transfer mekanizmaları ömürlerdeki değişimler gözlenerek incelenmiştir. Gümüş nanoparçacıklar ve gümüş nanoprizmalar ile Sch 3,4-OH BODIPY boyası, THPP Porfirin boyası, PIC boyası ve bu boyalar ile gümüş nanoparçacık ve gümüş nanoprizmalar ile hazırlanan karışımların doğrusal olmayan optiksel soğurma (uyarılmış durum soğurması) özellikleri çalışılmıştır. İlk olarak yapılan çalışmada grubumuz labaratuvarında lazer aşındırma yöntemiyle ürettiğim nanoparçacıklar ve THPP porfirin boyası ile çalışılmıştır. Yapılan bu çalışmada THPP porfirin boyasının miktarı değiştirilerek boya miktarının çiftlenme üzerine etkileri araştırılmıştır. Deneyler sonucunda gümüş nanoparçacık ve THPP porfirin boya karışımının gümüş nanoparçacık ve THPP porfirin boyasından farklı olarak 555 nm dalgaboyunda uzun ömürlü bir satürasyon sinyaline sahip olduğu görülüyor. Bu dalgaboyunda gözlenen uzun ömürlü sinyal ile gümüş nanoparçacık ve THPP porfirin boyası arasında zayıf çiftlenme özelliği meydana geldiği anlaşılmıştır ve sonuçların literatürle uyumlu olduğu görülmüştür. Zayıf çiftlenmede doğrusal soğurma spektrumunda nanoparçacık ve boya karışımında maksimum doğrusal soğurma bandında sönümlenme gözlenememiştir. Ancak literatürle uyumlu olarak kırmızıya kayan dalga boylarında doğrusal soğurmada artış gözlenmiştir. Detaylı olarak incelemek için yapılan ultra hızlı pompa-gözlem spektroskopi deneylerinde gözlenen ömürdeki değişim gümüş nanoparçacık ve THPP porfirin boyası arasında osilasyon olduğunu gösteriyor. Zayıf çiftlenmenin nedeni olarak üretilen gümüş nanoparçacıkların yapısından dolayı boya için yeterli tutunma yüzeyi oluşturamaması olduğu düşünülmüştür. Bu nedenle güçlü çiftlenme özelliği gözleyebilmek için gümüş nanoprizmalar ve bu nanoprizmaların maksimum doğrusal soğurma dalgaboyu ile uyumlu olarak Sch 3,4-OH BODIPY boyası kullanılmıştır.

Gümüş nanoprizma ve Sch 3,4- OH BODPIY boyası ile yapılan çalışmada kullanılan boyanın derişimi değiştirilerek boya derişiminin çiftlenme üzerine etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmada alınan doğrusal soğurma spektrumunda maksimum doğrusal soğurma

bandında bir sönümlenme veya kırmızıya kayan dalga boyunda soğurmada bir artış gözlenememiştir. Sitemim özelliğini daha net anlayabilmek için ultra hızlı pompa-gözlem spektroskopi deneyleri yapılmıştır. Deney sonuçlarında elde edilen bulgularda artan boya derişimi ile ömrün kısaldığı görülmüştür bu da gümüş nanoprizma ve Sch 3,4-OH BDP boyası arasında osilasyon olmadığını yani sistemin çiftlenme özelliği göstermediğini ortaya koyuyor. Bu çalışmada kullanılan boyanın artan derişime rağmen topaklanma özelliği göstermemesinin çiftlenme oluşmamasındaki en önemli etken olduğu düşünülmüştür. Bu nedenle "Nanocomposix" firmasından gümüş nanoprizma satın alınmıştır ve bu nanoprzimanın maksimum soğurma bandıyla uyumlu PIC boyası "Sigma Aldrich" firmasından satın alınmıştır.

Satın alınan gümüş nanoprizmanın, PIC boyasının ve gümüş nanoprizma+ PIC boya karışım sisteminin doğrusal ve doğrusal olmayan optik soğurma özellikleri çalışılmıştır. Daha önce yapılan çalışmada çiftlenmiş sistem oluşturabilmek için kullanılan boyanın topaklanma (J-aggregate) özelliği göstermesi gerektiği sonucuna varılmıştı. Bu nedenle PIC boyasına konsantrasyon arttırılarak ve NaCl sulu çözeltisinde çözülerek topaklama işlemi uygulanmıştır. Gümüş nanoprizma + PIC (topaklanmış) boyası karışım sisteminin doğrusal soğurma spektrumunda diğer çalışmalardan farklı olarak maksimum doğrusal soğurma bandında sönümlenme gözlenmiştir. Doğrusal soğurma spektrumunda gözlenen bu sönümlenme plazmon-eksiton çiftleniminin bariz bir sonucudur. Bu çalışmada boya miktarının çiftlenme üzerine etkisini araştırmak için farklı miktarda boya gümüş nanoprizma ile karıştırılmıştır. Karışımlarda çiftlenime katılmamış boyayı ortamdan uzaklaştırmak için santrifüj işlemi uygulanmıştır. Daha sonra ultra hızlı pompa-gözlem deneyleri yapılmıştır. Yapılan deneyler sonucunda zamana bağlı doğrusal olmayan pompa-gözlem grafiklerinde gümüş nanoprizma ve PIC boyasının pompa-gözlem grafiklerinden farklı özellik gösterdiği görülmüştür. Dalga boyuna bağlı doğrusal olmayan soğurma grafiğinde ömürlerde uzama olduğu gözlenmiştir. Ömürde meydana gelen uzamanın gümüş nanoprizma ve PIC boyası arasında uzun süreli bir osilasyondan kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu gözlenen uzun süreli osilasyon ile sistemin güçlü çiftlenme özelliği gösterdiği anlaşılmıştır.

Yapılan çalışmalar sonucunda güçlü çiftlenmiş bir sistem gözleyebilmek için kullanılacak boyanın topaklanma özelliği göstermesi gerektiği anlaşılmıştır. Zayıf veya güçlü çiftlenmiş sistemlerde, çiftlenmenin meydana geldiği durumlarda plazmon ve eksiton arasında bir elektron osilasyonu olduğu ve bunun ömürlere etki ettiği görülmüştür. Güçlü çiftlenme olan sistemlerde bu yapının plazmon ve eksitondan farklı özellikler sergilediği ömürde uzamanın olduğu görülmüştür. Zayıf çiftlenmiş sistemde ise belirli dalga boylarında doğrusal soğurmada artış olduğu görülmüştür ve bu dalga boyu için ultra hızlı pompa gözlem spektroskopisinden elde edilen verilerde bu dalgaboyunda gümüş nanoparçacık ve THPP porfirin boyasından farklı olarak doyurulmuş soğurma sinyalinde artış olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar ışığında bir sistemde çiftlenme meydana geldiğinde bunun plazmon ve eksiton arasında bir osilasyon meydana getirdiği anlaşılmıştır.

KAYNAKLAR

Ateş, S. 2012.Tuning the Exciton-Plasmon Coupling. Yüksek lisans tezi. Bilkent University. The Department od Physics and the Graduate School of Engineering and Science of Bilkent Universty. 68 s.Ankara. Türkiye.

Atkins P.W. 1986. Physical Chemistry. Oxford University Press, New York.

Balcı, S., Kocabas, C., Küçüköz, B., Karatay, A., Akhüseyin, E.,Yağlıoğlu, G. ve Elmalı, A. 2014. Probing ultrafast energy transfer between excitons and plasmons in the ultrastrong coupling regime. Applied Physics Letters., 105, 051105.

Balci, S., Küçüköz, B., Balci,O., Karatay, A., Kocabaş,C., Yağlıoğlu G. 2016. Tunable plexcitonic nanoparticles: a model system for studying plasmon–exciton interaction from the weak to the ultrastrong coupling regime. ACS Photonics. 311, 2010-2016.

Belfield, K., Bondar, M., Hernandez, F., Przhonska,O. and Yao,S. 2006. Two –photon Absorption of a Supramolecular Pseudoisocaynine J-aggregate Assembly.Chemical Physics., 320, 118-124.

Berlepsch, H., Böttcher, and C., Dahne, L. 2000. Structure of J-Aggregates of Pseudoisocyanine Dye in Aqueous Solution. Journal of Physical Chemistry B., 104, 8792-8799.

Bonacina, L., Callegari, A., Bonati, C., Mourik, F., and Chergui, M. 2006. Time Resolved Photodiynamics of Triangular-Shaped Silver Nanoprizmas. Nano Letters., 6, 7-10.

Carsten Sönnichsen. 2001. Plasmons in metal nanostructures. Dissertation der Fakultät für Physik der Ludwig Maximilians-Universität München. 134s. München. Germany

Dammeier, B.; Hoppe, W. *Acta Crystallogr*., *Sect. B* 1971, *27*, 2364.

DeLacy, B., Miller, O., Hsu, C., Zander, Z., Lacey, S., Yagloski, R., Fountain, A., Valdes, E., Anquillare, E., Soljac, M., Johnson. S., Joannopoulos, J., 2015. Coherent Plasmon-Exciton Coupling in Silver Platelet-J-aggregate Nanocomposites., Nano Letters, 15, 2588−2593.

Doğan, N., Dumanoğulları, F., Hayvalı, M., Yılmaz, H., Kürüm, U., Yağlıoğlu, G., Elmali, A. 2011. Nonlinear absorption behaviors of filled and unfilled d shell metal complexes of 5, 10, 15, 20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin. Chemical Pysics Letters. 508, 265‑269.

Drude, P. 1900. Zur Elektronentheorie der Metalle. Annalen der Physik. 1, 566.

Evanoff Jr, D. and Chumanov, G. 2005. Synthesis and Optical Properties of Silver Nanoparticles and Arrays. PhysChem. 6, 1221 – 1231.

Gerry, C. and Knight, P. 2005. Introductory Quantum Optics. Cambridge: Cambridge University Press.

Kelly, K., Coronado, E. Zhano, L., and Schatz, G. 2003. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. J. Phys. Chem. B. 107, 668-677

Kittel, C., 1967. Introduction to Solid State Physics. Willey

Kumar, S.and Sood, A. 2015. Ultrafast Response of Plasmonic Nanostructures. Reviews in Plasmonics Springer.

Loudet, A. and Burgess, K. 2007. BODIPY dyes and their derivatives: Syntheses and spectroscopic properties. Chemical Reviewers, 107; 4891–4932.

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

Mafune,F., Kohno, J., Takeda, Y. and Kondow, T. 2000. Structure and Stability of Silver Nanoparticles in Aqueous Solution Produced by Laser Ablation. Journal of Physical Chemistry B. 104. 8333-8337

Mafune,F., Kohno, J., Takeda, Y., Kondow, T. 2000. Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution. J. Phys. Chem. B. 104, 9111-9117.

Murphy, S., Huang, L.and Kamat, P., 2011. Charge-Transfer Complexation and Excited-State Interactions in Porphyrin-Silver Nanoparticle Hybrid Structures., Journal of Physical Chemistry C., 115, 22761–22769

Senge, M. O., Fazekas, M., Notaras, E. G. A., Blau, W. J., Zawadzka, M., Locos, O. B. and Mhuircheartaigh, E. M. N. 2007. Nonlinear Optical Properties of Porphyrins. Adv. Mater. 19, 2737-2774.

Seifert, G., Podlipensky,A., Lange, J., Hofmeister, H., Graener, H. 2006. Ultrafast Deformation Dynamics of Silver Nanoparticles in Glass Induced by Femtosecond Laser Pulses. Proc. SPIE vol. 6118, Int. Symp. Ultrafast Phenomena in Semicond. & Nanostructure Materials.

Sigmaaldrich . https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/silver-nanoparticles.html#optical. 2019

Sugimoto, H., Muto, M., Tanaka, T., 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. New York Basel.

Sommerfeld, A. 1909. Uber die Ausbreitung der Wellen in der drahtlosen Telegraphie. Annalen der Physik (4th series). 28, 44.

Staleva, H., and Hartland, G., 2008. Transient Absorption Studies of Single Silver Nanocubes. Journal of Physical Chemistry C. 112. 7535–7539

Struganova, I.2000.Dynamics od Formation of 1,1'-Diethyl-2,2'-Caynine Iodide J-Aggregates in Solution. Journal of Physical Chemistry A., 104, 9670-9674.

Tillaki, R., Irajizad, A., Mahdavi, S., 2006. Stability, Size and Optical Properties of Silver Nanoparticles Prepared by Laser Ablation in Different Carrier Media. Applied Physics A., 84, 215-219.

Voisin, C., Del Fatti, N., Christofilos, D., and Valle´e, F. 2001. Ultrafast Electron Dynamics and Optical Nonlinearities in Metal Nanoparticles. J. Phys. Chem. B. 105. 2264-2280

Yağlıoğlu, G., Dorsinville, R., and Özçelik, S., Femtosecond response of J aggregates adsorbed onto silver colloid surfaces. Jorunal of Appplied Physics., 94(5), 3143-3146.

Yongqian, L. 2017. Plasmonic Optics: Theory and Application. SPIE. TT 110

Willets, K. and Van Duyne, R. 2007. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. Annu. Rev. Phys. Chem. 58:267–97

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Jale YALÇIN

Doğum Yeri : Ankara

Doğum Tarihi : 13.08.1989

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Başkent Lisesi (Y.D.A) (2007)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü (2014)

Yüksek Lisans : Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

TÜBİTAK SAGE 2019-….