Plazmonik Fotoanahtar

Program Kodu: 1001

Proje No: 112T091

Proje Yürütücüsü:
Doç. Dr. Sinan BALCI

Araştırmacı(lar):

Danışman(lar):
Doç. Dr. Coskun KOCABAS

Bursiyer(ler):
1-) Dr. Ertugrul KARADEMIR
2-) Rahim Bahariqushchi

ARALIK 2016
ANKARA

ÖNSÖZ

Bu proje kampamında plazmonik özellik gösteren metalik nanoparçacıklar ve ekzitonik özellik gösteren fotokromik boyaların birleştirilmesi ile metal-organik hibrit nanoyapıda gözlemlenen plazmon-ekziton eşlenmesinin incelenmesi ve buna bağlı bir optik fotoanahtar yapılması önerilmiştir. Projenin birinci basamağı plazmonik nanoyapıların üretilmesidir. Bu amaç doğrultusunda bu proje kapsamında 400 nm'den başlayıp 1100 nm'ye kadar uzanan geniş bir tayfada plazmon rezonans frekansı olan gümüş nanopirizmalar üretilmiştir. Bu nanopirizmaları üretmek için tohumlama metodu kullanılmıştır. Üretimin birinci basamağını tohum nanaoparçacıkların üretilmesi oluştururken ikinci basamağını nanotohumlar kullanarak gümüş nanopirizmaların üretilmesi oluşturur. Projenin ikinci basamağında elde edilen plazmonik sistemler ekzitonik sistemlerle entegre edilmiştir. İlk çalışmalar j-aggregate özelliği gösteren boyalarla yapılmıştır. Bu doğrultuda çok güçlü plazmon-ekziton eşlenme enerjisine sahip plekzitonik nanoparçacıklar ilk defa kolloid olarak su içerisinde üretilmiştir. Bunun yanında üretilen plazmonik nanoparçacıklar ile düz metal yüzeyi arasında plazmon-plazmon eşlenmesi detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bir basamak daha ileri gidilerek plekzitonik nanoparçacıklar düz metal yüzeyine arada bir dielektrik tabakası olacak şekilde yerleştirilmiş ve ortaya çıkan eşlenme zayıf etkileşim bölgesinden kuvvetli etkileşim bölgesine kadar incelenmiştir. Kuvvekti etkileşim bölgesinde adını plekzimon (plexcimon) verdiğimiz yeni bir hibrit optik durumun varlığını gözlemledik. Gözlemlenen yeni optik hibrit durum daha önce literatürde gözlemlenmemiştir ve elde edilen plekzimonların gurup hızları kontrol edilmiştir. CROW benzeri bir dalga iletim mekanizmasının burada geçerli olduğunu gösterdik. Bu projenin son basamağında fotokromik boya molekülleri kullanarak metal-organik hibrit yapılarda plazmon-ekziton eşlenmesi detaylı bir şekilde çalışılmıştır. Bu proje kapsamında elde edilen belli başlı önemli bulgular (Balci 2013, Balci, Kocabas et al. 2014, Balci and Kocabas 2015) : ilk defa kolloidal olarak kararlı plekzitonik nanoparçacıkların üretilmesi, gümüş nanopirizmalar ile plazmon dalgaboyunun ayarlanabilmesi, plazmon-plazmon eşlenmesinin çalışılması, plekzimon adı verilen yeni bir hibrit optik durumun bulunması ve gurup hızlarının CROW modeline uygun olarak ölçülmesi, fotoanahtarlar yardımı ile plazmon rezonansının ayarlanması olarak kısaca sıralanabilir. TÜBİTAK tarafından desteklenen bu proje kapsamında yapılan çalışmalar ile ışık-madde etkileşimi yönünde yeni projeler ortaya çıkmıştır.

TÜBİTAK

İçindekiler

Özet....4
Abstract....5
Sonuç Raporu Ana Metni....6
1. Giriş....6
1.1. Metalik Nanopirizmalar....6
1.2. Plekzitonik Nanoparçacıklar....8
1.3. Plekzimonlar....11
1.4. Plazmon-Ekziton Eşlenmesi....14
1.5. Kullanılan Teknikler....15
1.5.1. Nanoparçacıkların Üretilmesi....15
1.5.2. Metal Filmlerin ve İnce Filmlerin Üretilmesi....19
1.5.3. Proteinlerin Üretilmesi....21
1.5.4. Optik Karakterizasyon....22
1.6. Projenin kapsamı ve literatüre katkısı....23
1.6.1. Plekzitonik Nanoparçacıkların Üretilmesi....24
1.6.2. Kimyasal Olarak Plekzitonik Nanaoparçacıklarda Plazmon-Ekziton Eşlenmesinin Kontrol Edilmesi....24
1.6.3. Plekzitonik Nanoparçacıklarda Enerji Transferinin Araştırılması....25
1.6.4. Plazmon-Plazmon Eşleşmesinin İncelenmesi....31
1.6.5. Plekzimonların Gözlemlenmesi....33
1.6.6. Aktif Plekzitonik ve Plazmonik Nanaoparçacıklar: Plazmonik Fotoanahtarın Gözlemlenmesi....36
2. Sonuç ve Tartışma....39
3. Kaynaklar....41

TÜBİTAK

Tablo ve Şekil Listeleri

Şekil 1: Gümüş nanopirizma sentezi.....7
Şekil 2: Gümüş nanopirizmaların optik özellikleri.....8
Şekil 3: Plekzitonik Nanoparçacıklar.....10
Şekil 4: Ultrahibrit plazmonik.....12
Şekil 5: Plekzimonlar.....13
Şekil 6: Plekzimonların gurup hızları.....14
Şekil 7: Gümüş nanoküreler ve nanopirizmalar.....17
Şekil 8. Plekzitonik nanoparçacıkların sentezi.....19
Şekil 9: Yüzey plazmon polaritonlar (SPPs).....20
Şekil 10: Dronpa.....22
Şekil 11: Prizma kullanarak SPP gözlemlenmesi.....22
Şekil 12. Kimyasal olarak Rabi ayrışma enerjisinin kontrol edilebilmesi.....25
Şekil 13: Plekzitonik nanoparçacıklarda enerji transferi.....26
Şekil 14: Enerji transferinin dinamiği.....27
Şekil 15: Polariton bantlarında enerji transferi.....28
Şekil 16: Farklı plekzitonik nanoparçacıklarda enerji transferi.....29
Şekil 17: Nanopirizma-J-aggregate hibrit nanoyapısının şematik enerji diyagramı ve optik geçişler.....30
Şekil 18: Plazmon-plazmon eşleşmesi.....31
Şekil 19: Plazmon-plazmon eşleşmesinde Rabi enerjisinin Ag NPs konsantrasyonu ile değişimi.....32
Şekil 20: Plazmon-plazmon eşleşmesinde Rabi enerjisinin sönümleme ile değişimi.....33
Şekil 21: Plazmon-ekziton-plazmon eşleşmesi (zayıf etkileşim bölgesi).....34
Şekil 22: PEP etkileşimi (kuvvetli bölge).....35
Şekil 23: Plexcimon gurup hızları.....36
Şekil 24: Spiropyran.....37
Şekil 25: Plazmonik fotoanahtar: Spiropyran-Ag NPs fotoanahtar sistemi.....38
Şekil 26: Plekzitonik fotoanahtar: Spiropiran-plekzitonik fotoanahtar sistemi.....39

Özet

Metal yüzeylerde ortaklaşa salınım yapan elektronların optik ışınlar ile çiftlenmesi ile yüzey plazmon polaritonlar (surface plasmon polaritons, SPPs) elde edilir. Yüzey plazmon polaritonlar, metal ve dielektrik arayüzeylere yerleşir ve metalin karmaşık dielektrik fonksiyonu nedeni ile zayıflayarak bu arayüzey boyunca ilerlerler. Öte yandan gelen bir fotonun yarıiletken tarafından emilmesi ile yarı bir parçacık olan ekziton oluşturulur. Gelen fotonun valens bandından iletken bandına elektron fırlatması ile Coulomb kuvveti ile bir birine bağlı elektron-delik ikilisi (electron-hole pair) oluşturulur. Son yıllarda, plazmonik yapılar ile ekzitonik yapıların birleştirilmesi ile yeni hibrit sistemler yapılmıştır. Elde edilen hibrit yapı hem plazmonik hem de ekzitonik özellik göstermektedir. Plekzitonik nano yapılar kullanarak optik aygıtların performanslarının arttırılması, spektroskobik sinyallerin arttırılması, kimyasal ve biyolojik sensörlerin hassasiyetinin arttırılması, ışıma ve lazer performanlarının arttırılması son yıllarda çalışılan sıcak konulardır.

Bu proje kapsamında yapılan çalışmalar sonucu aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır. İlk defa kolloidal olarak kararlı ve ultra güçlü plazmon-ekziton etkileşim gösteren plekzitonik nanoparçacıklar bu proje kapsamında üretilmişlerdir. Üretilen gümüş nanopirizmalar ile plazmon rezonans dalgaboyu 400 nm den 1100 nm ye kadar kolay bir şekilde ayarlanabilmektedir. İlk defa plazmon-plazmon eşlenmesi düz metal tarafından uyarılan plazmonlar ile çalışıldı. İlk defa bu proje kapsamında yapılan çalışmalar sonucu plekzimon adı verilen yeni bir hibrit optik durum bulundu. Plekzimonların gurup hızları CROW modeline uygun olarak deneysel olarak hesaplandı. Plazmonik ve ekzitonik sistem arasında gözlemlenen enerji transferinin dinamiği çalışıldı. Fotoanahtarlar yardımı ile plazmon rezonansı görünür bölgede ayarlandı. Kimyasal olarak plazmon-ekziton eşlenmesi moleküler düzeyde kontrol edilmiştir. Yukarıda bahsedilen sonuçlar TÜBİTAK tarafından desteklenen bu proje kapsamında yapılmıştır ve uluslararası bilimsel dergilerde yayınlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: Yüzey plazmon polariton, ekziton, plazmon-ekziton eşlenmesi, rabi ayrışma enerjisi, fotoanahtar, aktif plazmonik

Abstract

When the incident light couple with the collectivelly oscillating electrons on the metal surfaces surface plasmon polaritons (SPPs) are generated. SPPs are located between the metal-dielectric interface and because of the complex dielectric function of metals propagete with decreasing intensity along the interface with exponentially decreasing intensity perpendicular to the metal surface. On the other hand, when the incedent photon is absorbed by a semiconductor an exciton is generated and electron-hole pairs are form. Recently, new hybrid systems have been fabricated by combining plasmonic and excitonic structures. The hybrid system shows properties of both exciton and plasmon. In recent years, by using plexctonic nanostructures, boosting the performnas of optical devices, enhancing the spectroscopic signals, increasing the sensitivity of bio- and chemical sensors, and enhancing the emission of lasers and fluorophores are hot topics to be studied. In this project, following major results have been obtained. Colloidaly stable plexcitonic nanoparticles have been synthesized in an aqueous medium for the first time. Plasmon resonance wavelength of the synthesized Silver nanoprisms can be easily tuned starting from 400 nm to 1100 nm. For the first time, in this project, plasmon-plasmon coupling has been investigated by exciting the plasmon polaritons from the flat metal film side. For the first time, in this project, a new optical state called plexcimon has been discovered. The group velocity of plexcimons has been experimentally measured and described by CROW model. The energy transfer dynamics between the excitonic and plasmonic systems has been extensivelly studied. With the help of photoswitches the plasmon resonance of the plasmonic nanoparticles has been tuned in the visible spectrum. Plasmon-exciton coupling has been chemically tuned with molecular level precision. The above major results obtained in this project have been supported by TÜBİTAK and published in international acedemic journals.

Keywords: Surface plasmon polariton, exciton, plasmon-exciton coupling, rabi splitting energy, photoswitch, active plasmonics.

Sonuç Raporu Ana Metni

1. Giriş

Bu projenin kapsadığı konular ana başlıklarıyla şu şekilde özetlenebilir:

-Metalik Nanopirizmalar

-Plekzitonik Nanoparçacıklar

-Plekzimonlar

-Plazmon-ekziton eşlenmesi

-Kullanılan Teknikler

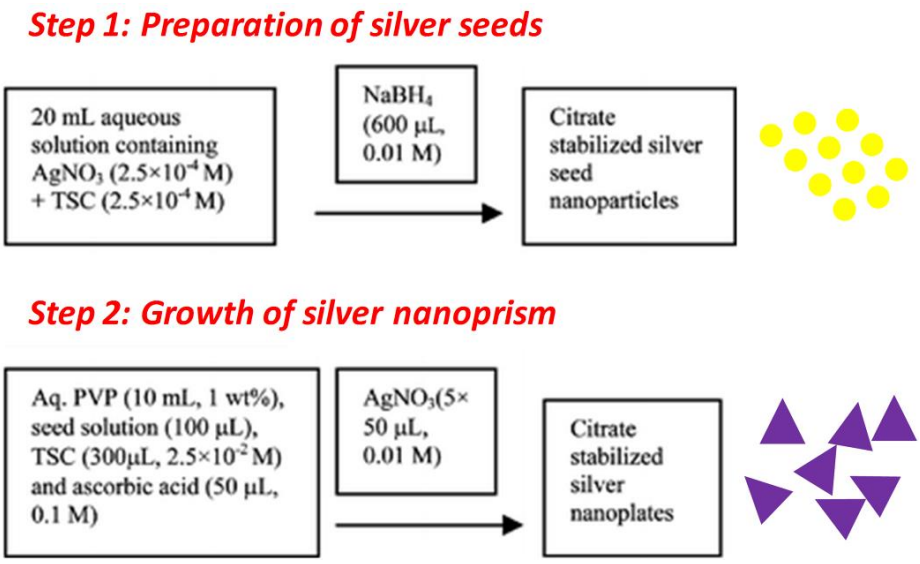
-Projenin kapsamı ve literatüre katkısı

-Referanslar

1.1. Metalik Nanopirizmalar

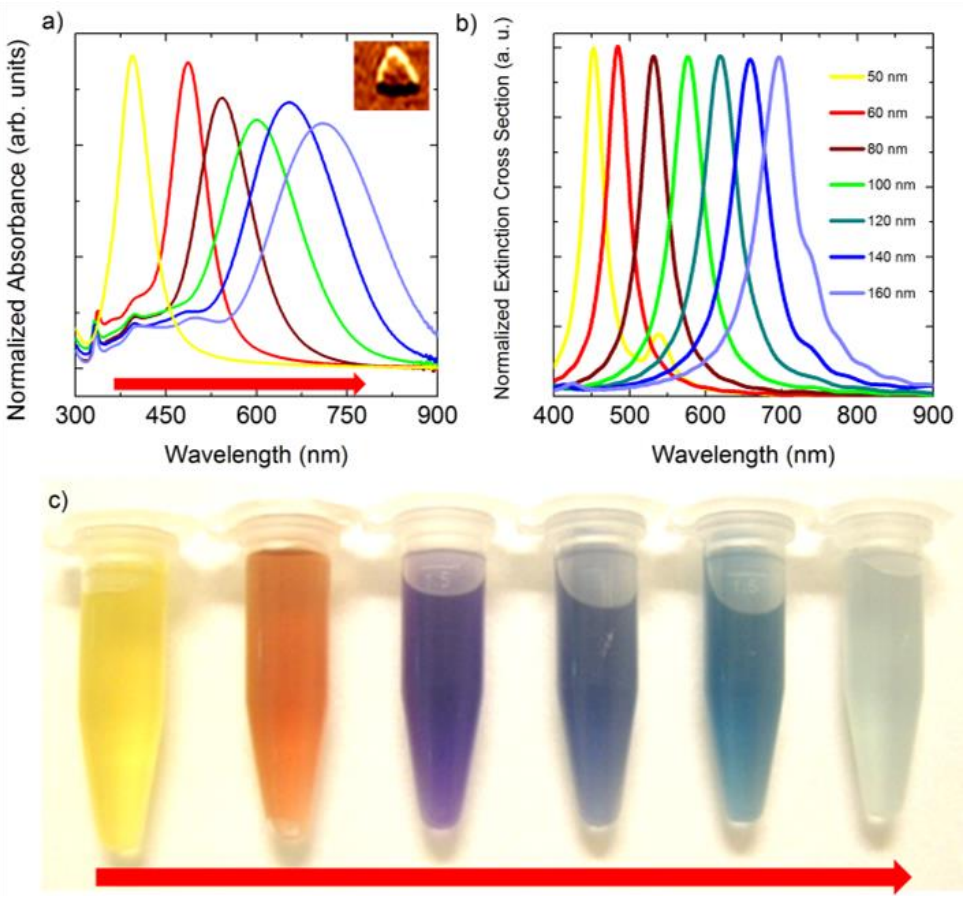
Metal nanoparçacıklar görünür bölgede plazmon tınlaşımı verirler.(Raether 1988, Xia, Xiong et al. 2009) (Barnes, Dereux et al. 2003)Ortamın kırılma indisine bağlı olarak plazmon tınlaşım dalga boyları kaydırılabilir. Bundan dolayı birçok biyolojik ve kimyasal sensörler bu prensibe bağlı olarak yapılmışlardır. Yuvarlak gümüş nanoparçacıkları 400 nm civarında plazmon tınlaşım dalgaboyuna sahipken yuvarlak altın nanoparçacıkları yaklaşık olarak 520 nm civarında plazmon tınlaşım dalgaboyuna sahiptir. Altın ve gümüş nanoparçacıklar değişik kimyasal ve fiziksel metodlar kullanarak üretmek mümkündür.(Xia, Xiong et al. 2009) Örnek olarak, oda sıcaklığında gümüş nitrat sulu çözeltisine sodyum borhidrür eklenerek sentezlemek mümkündür. Yine aynı şekilde altın iyonlarının sodyum borhidrür yardımı ile indirginmesi ile altın nanaoparçacıkları sentezlemek mümkündür. Üretilen bu yapılar izotropik olup plazmon rezonansları ancak ortamın kırılma indisinin değiştirilmesi ile değiştirilebilmektedir. Birçok plazmonik uygulamalar için plazmon kipinin görünür bölgede ayarlanabilir olması çok önem taşımakatadır. Son yıllarda yapılan çalışmalar sonucu anizotropik altın ve gümüş nanoparçacıklarını üretmek mümkün oldu.(Pastoriza-Santos and Liz-Marzan 2008) Metal nanoparçacıklarda gözlemlenen plazmon tınlaşım dalga boyunu değiştirmenin başka bir yolu da parçacıkların şeklinin değiştirilmesidir. Örnek olarak, yuvarlak (isotropic) gümüş nanoparçacıkları 400 nm cvarında plazmon tınlaşım dalgaboyuna sahipken pirizma (anisotropic) şekili verilmiş gümüş nanopirizmalar 400 nm den 1100 nm ye kadar kolayca değiştirilebilen plazmon tınlaşım dalga boyları gösterirler. Bu proje kapsamında kullanılan plekzitonik nanoparçacıkların sentezi için genellikle gümüş nanopirizmaları kullanılmıştır.(Balci 2013) Gümüş nanopirizmalar sulu çözelti içerisinde tohumlama tekniği kullanılarak sentezlenir. Bu tekniğin temeli senteze başlamadan önce gümüş tohumlarının üretilmesini kapsar. Gümüş tohumları 10-20 nm civarında çapa sahiptirler. Gümüş tohum nanoparçacıkları yuvarlak

(isotropic) şekle sahiptirler ve yaklaşık olarak 400 nm civarında plazmon rezonansına sahiptir. Su çözeltisi içerisinde sarı renkte gözlemlenir, Şekil 1. Gümüş nanotohumlarının sentezi sırasında gümüş iyonlarını indirgemek için güçlü bir indirgeyici olan borhidrür kullanılmıştır. Gümüş nanopirizma sentezi sırasında daha zayıf bir indirgeyici olan askorbik asit gümüş iyonlarını indirgemek için kullanılmıştır. Daha zayıf bir indirgeyicinin ikinci basamakta kullanılmasının sebebi sentezlenen nanopirizma yapısının hassas olmasından kaynaklanmaktadır. Deneyde kullanılan diğer bütün parametreler sabit tutulup gümüş tohum nanoparçacıklarının miktarı değiştirilirse elde edilen nanopirizmaların kenar uzunluğu kontrollü bir şekilde arttırılabilir. Kenar uzunluğu değişen pirizmaların plazmon tınlaşım dalga boyu kenar uzunluğu arttıkça artar, Şekil 2.



Şekil 1: *Gümüş nanopirizma sentezi. Gümüş nanopirizmaların kimyasal sentezi iki basamaktan oluşur: birinci basamak gümüş nanotohumlarının hazırlanması, ikinci basamak ise gümüş nanopirizmaların büyütülmesidir.*

Gümüş nanopirizmların en önemli özellikleri: 1-) Kimyasal olarak sentez sırasında nanoprisimaların kenar uzunluğunun ayarlanabilmesinden dolayı ayarlanabilen plazmonik kipleri vardır, 2-) Sulu ortamında sentezlenebilir, 3-) Kimyasal metodlar ile yüzey kimyası kontrol edilebilir, örnek olarak, thiol temelli self-assembled monolayer lar ile nanopirizmalar fonksiyonlanabilir, 4-) en öenmli özelliğinden bir tanesi de plazmonik kipler bir pirizma kullanmadan uyarılabilir, 5-) Herhangi bir yüzeye homojen bir şekilde depolanabilir ve aygıt yapımında kullanılabilir. Örnek olarak, tabaka-tabaka tekniğini kullanarak herhangi bir yğzeyde yoğun bir şekilde yapışmış nanoparçacık ince filmleri yapmak mümkündür.

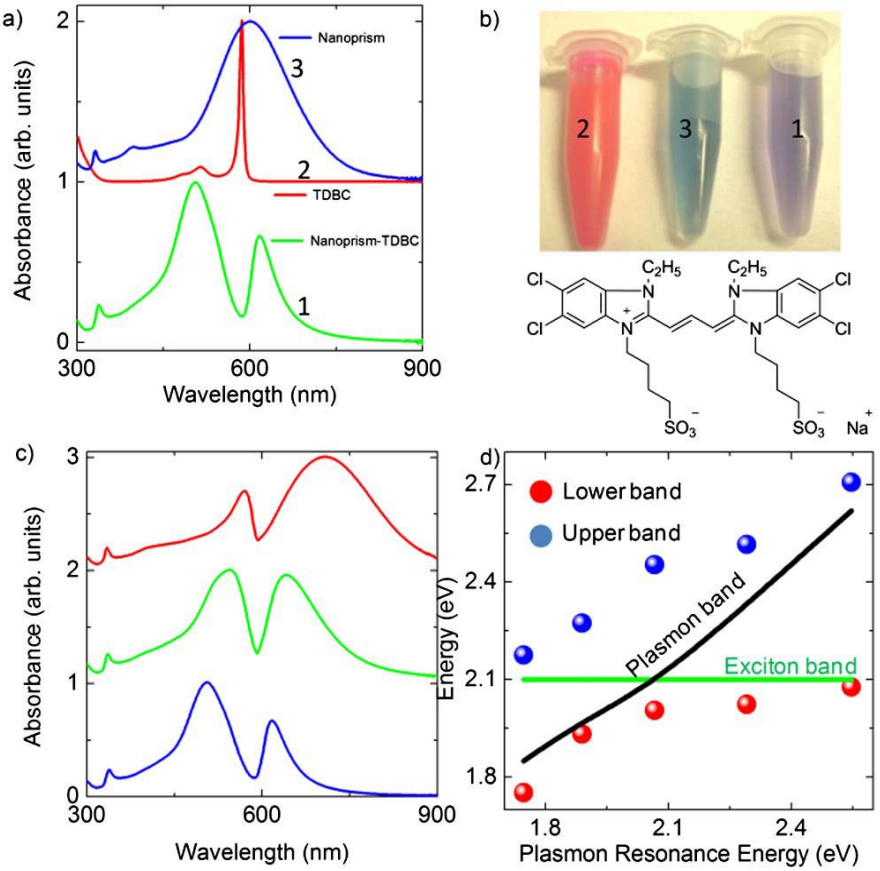


Şekil 2: *Gümüş nanopirizmaların optik özellikleri. (a) Farklı büyüklükte (farklı kenar uzunluklarına sahip) kimyasal olarak sentezlenen gümüş nanopirizmaların soğurma grafikleri. Panelde bulunan küçük resim tek bir gümüş nanopirizma parçacığının atomik kuvvet mikroskobu ile çekilmiş resmini gösterir. (b) FDTD metodu ile simule edilmiş farklı büyüklüklerde gümüş nanopirizmaların optik özellikleri. Plazmon kipi parçacık büyüklüğüne (kenar uzunluğu) göre kırmızıya doğru kaymaktadır. (c) Farklı büyüklüklerde sentezlenen gümüş nanopirizmaların optik resmi. Kırmızı ok yönü gümüş nanopirizmanın büyüklüğünün arttığını gösterir.(Balci 2013)*

1.2. Plekzitonik Nanoparçacıklar

Metalik nanoparçacıklar ile ekzitonik yapıların (Saikin, Eisfeld et al. 2013) birleşmesi sonucu nanoboyutta fiziksel özellikleri kontrol edilebilen fonksiyonlu nanoyapılar oluşturulur.(Fofang, Park et al. 2008, Balci 2013, DeLacy, Miller et al. 2015, Zengin, Wersall et al. 2015) Son zamanlarda bu tür yapılar nanoboyutta pH metre, ışık tutucular, aktif ve pasif optik anahtarlar ve modülatörler olarak kullanıldı. Metalik nanoparçacıklar ile organik malzemelerin birleşmesi ile oluşan bu tür yapılara metal-organik hibrit nanoyapılar denir.(Manjavacas, de Abajo et

al. 2011) Metal nanoparçacık üzerine yapışan organik meleküller metal nanoparçacığın plazmon rezonansını kaydırabilir veya daha önce metal nanoparçacığın göstermediği bir optik özeliği metal nanoparçacığa yükleyebilir. Bunun sonucu nanoboyutta metalik nanoparçacıkların optik özellikleri kolayca ayarlanabilir. Diğer taraftan, elde edilen yeni hibrit sistemde organik moleküllerin de optik özellikleri değiştirilebilir. Örnek olarak, fotoışıma özelliği olan bir boyanın fotoışıma özelliği değiştirilebilir. Hatta organik moleküllerin metal nanoparçacık üzerinde Raman spektroskobi sinyalleri arttırılabilir. Metal nanoparçacıklar yerleşik yüzey plazmon polariton (LSPP) desteklerken organik yarıiletken malzemeler ekzitonları desteklerler.(Saikin, Eisfeld et al. 2013) Bu iki yapının bir araya getirilmesi ile oluşan yeni sistem yarı plazmon ve yarı ekziton özelliği gösterir.(Balci, Kocabas et al. 2012) Karşılıklı olarak ortaya çıkan optik etkileşim sonucu plekziton adı verilen plazmon-ekziton hibrit optik durumlar oluşur.(Fofang, Park et al. 2008) Bu etkileşimi etkileyen birçok parametre vardır ve bunlardan en önemlisi plazmonik parçacığın plazmon rezonansı ile ekziton destekleyen yapının ekziton rezonansının birleştirilmeden önceki enerjisi ile aynı olmasıdır. Hibritleşme sonucu iki farklı enerji bandı oluşur: yukarı polariton şubesi (upper polariton branch (UPB)) ve aşağı polariton şubesidir (lower polariton branch (LPB)), Şekil 3.(Balci, Kocabas et al. 2012) Polariton şubeleri arasındaki enerji farkı Rabi ayrışma enerjisini verir.(Balci, Kocabas et al. 2012) Etkileşimin zayıf mı yoksa kuvvetli mi olduğu Rabi ayrışma enerjisinin büyüklüğü ile ölçülür.(Balci, Kocabas et al. 2012, Balci, Karademir et al. 2014)



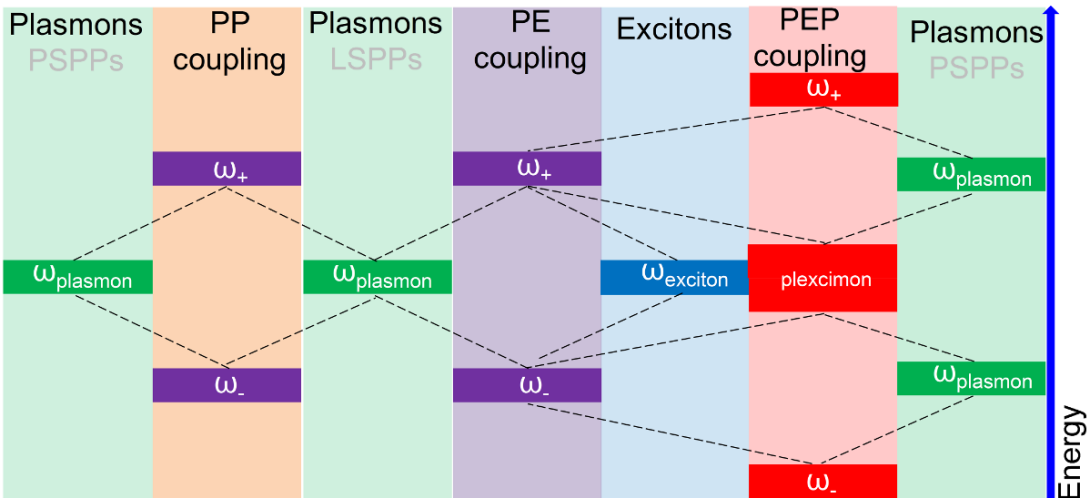
Şekil 3: *Plekzitonik Nanoparçacıklar. (a) Plazmonik gümüş nanopirizma nanoparçacıklarının, j-aggregate boyalarının ve plekzitonik nanoparçacıkların su içerisinde çekilmiş emilme spektrumu. (b)Taze olarak hazırlanmış örneklerin optik resmi. J-aggregate özelliği gösteren boyaynın kimyasal yapısı. (c) Plazmonik nanoparçacıkların plazmon rezonans frekansı değiştirilerek elde edilen emilme spektrumları. (d) Plekzitonik nanoparçacığın dağılma grafiği. Yaklaşık olarak 2.1 eV civarındaki ayrışma enerjisi Rabi ayrışma enerjisini verir. Rabi ayrışma enerjisi 400 meV civarındadır.(Balci 2013)*

Bu proje kapsamında yaptığımız çalışmalarda plekzitonik nanoparçacıkların su içerisinde serbest halde hazırlamasını başardık.(Balci 2013) Hazırlanan plekzitonik nanoparçacıklarda gözlemlenen Rabi ayrışma enerjisi kullanılan boyanın emilme enerjisine yaklaştığı için elde edilen plazmon-ekziton etkileşimi çok kuvvetli (ultrastrong) etkileşim bölgesindedir. Daha önce başka guruplar tarafından yapılan çalışmalarda düz metal yüzeylerde veya litografi tekniği kullanarak yapılan plazmonik yapılarda plekzitonik nanoparçacıklar yapılmıştı. Fakat geniş alanda ve kolloidsel olarak bir sıvı içerisinde çok miktarda yapılması başarılamamıştı. Bunun yanında hazırlanan plekzitonik sistemlerde ortamda eşelenmemiş plazmonik veya ekzitonik yapılar olduğu için Rabi ayrışma enerjisinin sağlıklı bir şekilde hesaplanması zor oluyordu. Hazırlanan plekzitonik

nanoparçacıkların kolay bir şekilde düz yüzeylere yerleştirilebilmesi bu alanda yaptığımız çalışmaların önünü açmıştır. Daha önce bu parçacıklar kullanılarak yapılamayan deneyleri yapma olanağına bu sayede ulaştık. Bu proje kapsamında üretilen nanoparçacıkların başka bir özelliği de ortamda sadece plekzitonik nanoparçacıkların olmasıdır. Eşlenmemiş ekzitonik ve plazmonik nanoparçacıklar bulunmamaktadır. Boya molekülleri santrifüj kullanılarak ortamdan uzaklaştırılmıştır. Görünür bölgede yapılan optik ölçümler ortamda sadece plekzitonik nanoparçacıkların olduğunu göstermektedir.

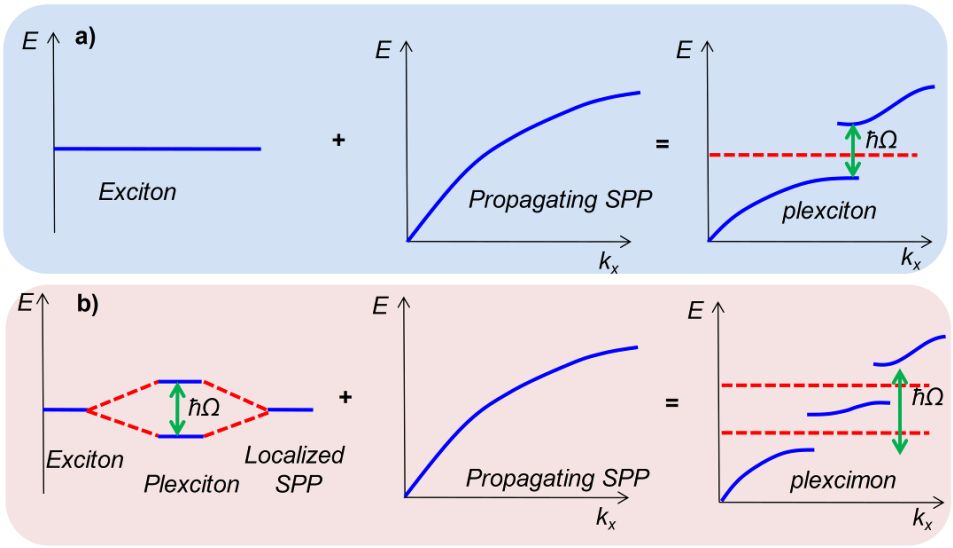
1.3. Plekzimonlar

Daha önce bahsettiğimiz hibrit nanoparçacıklar iki farklı metal ve organic yapıların bir araya gelmesi ile oluşan hibrit plazmon-ekziton durumunu anlatan plekzitonik yapılardı.(Fofang, Park et al. 2008) Plekzitonik nanoparçacıkları su içerisinde serbest halde üretebilmemiz ve bu parçacıkları istediğimiz yüzeye kolayca yerleştirebilmemiz gurubumuzda yapılan çalışmalara derinlik kazandırdı.(Balci 2013) Plazmonik özellik gösteren yapılar ile ekzitonik özellik gösteren j-aggregate boyalarının yapmış olduğu enerji hibritleşmesi şematik olarak Şekil 4 de verilmiştir. Plazmonik yapılar olarak düz metal yüzeyler ve metal nanoparçacıklar kullanılmaktadır. Düz metal yüzeyler ilerleyen plazmon polaritonları (propagating surface plasmon polaritons (PSPPs)) desteklerken metal nanoparçacıklar yerleşik plazmon polaritonları (localized surface plasmon polaritons (LSPPs)) desteklemektedirler.(Barnes, Dereux et al. 2003) Metal nanoparçacıklar ile düz metal yüzeyler arada bir dielektrik malzeme olacak şekilde bir araya getirildiklerinde plazmon-plazmon eşleşmesi gösterirler.(Balci, Karademir et al. 2015) Burada ortaya çıkan yeni hibrit plazmonik yapı birçok optik uygulamalar için gelecek vaad etmektedir. Bunların en başında gelebilecek uygulamalar boya moleküllerinin serbest uzaydaki ışımasının kontrol edilmesi, Raman sinyallerinin güçlendirilmesi ve güneş hücrelerinde verimin arttırılması olabilir. Bu doğrultuda oluşabilecek yeni projeler için TÜBİTAK a ve Avrupa Birliğine gelecek dönemlerde proje başvurusu yapılacaktır.



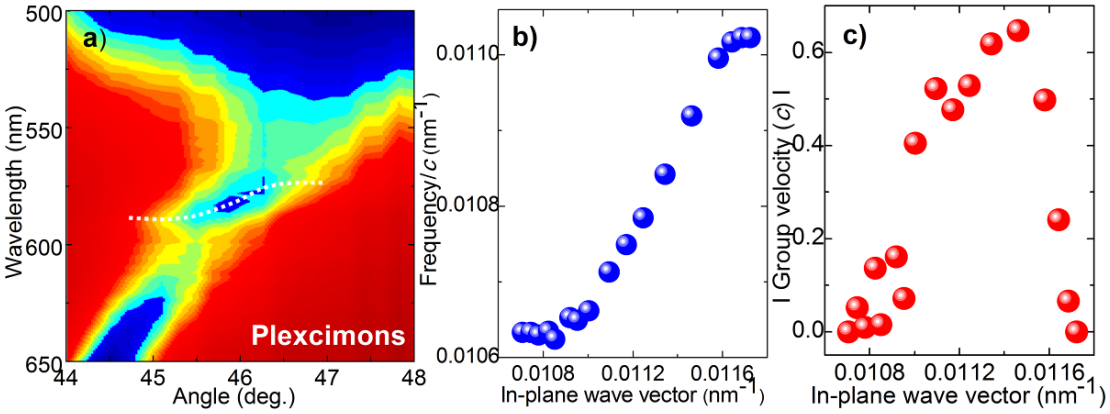
Şekil 4: *Ultrahibrit plazmonik. Plazmon-plazmon (PP), plazmon-ekziton (PE), plazmon-ekziton-plazmon (PEP) eşlenmelerinin şematik olarak gösterilmesi. PP ve PE eşlenmeleri ikili bir sistemken PEP eşlenmesi üçlü bir eşlenmedir. PP ve PE eşlenmeleri benzer özellik gösterirler ve Rabi ayrışma enerjisi ortamda bulunan malzemenin derişiminin karekökü ile orantılı olarak artar. Plekzimonların fiziksel özelliklerinin hibrit sistemin oluşturulma parametrelerine göre nasıl değiştiği bu proje kapsamında araştırlacak konulardan biridir.(Balci, Kocabas et al. 2012, Balci 2013, Balci, Karademir et al. 2015, Balci and Kocabas 2015)*

Dağılma grafikleri incelendiğinde deneysel olarak yapılan çalışmalarda plekzimonların oluşumu daha iyi anlaşılabilir, Şekil 5. Düz metal yüzeyine ekziton barındıran j-aggregate boyaları kaplandığı zaman dağılma grafiklerinde plekziton oluşumu gözlemlenir, Şekil 5a.(Balci 2013) Aynı şekilde düz metal üzeri plekzitonik nanoparçacıklar ile kaplandığında dağılma grafiklerinde yeni bir optik durumun ortaya çıktığı gözlemlenir.(Balci and Kocabas 2015) Bu yeni optik moda plekzimon adını verdik, Şekil 5b.(Balci and Kocabas 2015) Bu proje kapsamında plekzimon modu deneysel ve teorik olarak detaylı bir şekilde incelendi.



Şekil 5: *Plekzimonlar. (a) Plekziton oluşumu. (b) Plekzimon oluşumu.(Balci 2013, Balci, Karademir et al. 2015, Balci and Kocabas 2015)*

Deneysel olarak yapılan çalışmalarda plekzimonların oluşumu polarizasyona hassas optik yansıma deneyleri ile gösterildi, Şekil 6. Deneysel olarak elde edilen dalgaboyuna karşı açı dağılma grafiklerinde elde dilen bilgiler frekansa karşı momentum olarak çevirilmiştir, Şekil 6b. Bu dağılma grafiğinin türevinin alınması ile gurup hızları hesaplandı. İncelediğimiz plekzimon sistemlerinde CROW (coupled resonator optical waveguides) tarzı bir dalda klavuzu iletiminin olabileceği sonucuna vardık.(Yariv, Xu et al. 1999) Dağılma grafikleri bu formüle göre düzenlenebilir, $w(k)=\Omega(1+\kappa\cos(kD))$. Gurup hızları $v_g=dw/dk$ bağıntısından hesaplanabilir, $v_g=-\Omega d\kappa\sin(kD)$. Bu çevirimlerden de anlaşılacağı gibi Şekil 6 da verilen grafikler yardımı ile eşlenmiş olan plekzimonların gurup hızları hesaplanabilir. Bu noktada birçok cevaplanması gereken sorular vardır. Plekzimonlar nasıl bir birleri ile eşlenir? Plekzitonik nanoparçacıkların yüzeydeki dağılımı ve derişimi plekzimonların gurup hızlarını nasıl etkiler? Plekzimonların gurup hızlarını sıfıra doğru kaydırmak mümkünmüdür? Yüzeyde bulunan plekzitonik nanoparçacıkların konumu plekzimonları nasıl etkiler? Başka hangi ekzitonik veya plazmonik kaynaklar kullanılarak plekzimonlar gözlemlenebilir? Yukarıda sıralanan deneysel soruların dışında teorik olarak irdelenmesi gereken başka sorular da vardır. Fakat en önemlisi plekzimonların teorik olarak veya similasyonlar yardımı ile gözlemlenebilmesidir. Bu ve benzeri sorular bu proje kapsamında ortaya çıkmıştır ve ileriki zamanlarda detaylı bir şekilde incelenecektir.



Şekil 6: *Plekzimonların gurup hızları. (a) Plekzimonların dağılma grafiklerinde gözlemlenmesi. (b) Plekzimonların frekansa karşı momentum dağılma grafiği. (c) Plekzimonların gurup hızları.(Balci and Kocabas 2015)*

1.4. Plazmon-Ekziton Eşlenmesi

Son zamanlarda ışık ve madde etkileşimini kontrol edebilmek için plazmonik sistemler ekzitonik sistemlerle bir araya getirildi. Elde edilen hibrit yapılarda iki türlü etkileşimden bahsetmek mümkündür: 1-) zayıf etkileşim bölgesi, 2-) kuvvetli etkileşim bölgesi. Zayıf etkileşim bölgesinde ekzitonik malzemenin absorbansını veya foroışımasını etkilemek mümkünken yeni optik kiplerin ortaya çıkması beklenmez. Örneğin, ışıma yapan bir atom bir kovuk içerisine yerleştirildiğinde fotoışımanın serbest uzayda yapılan ışımaya göre farklı olduğunun gözlemlenmesi zayıf etkileşime bir örnek olarak verilebilir.(Kleppner 1981) Daha önce yapılan çalışmalarda plazmon-ekziton eşlenmesi zayıf etkileşim bölgesinden başlayarak kuvvetli etkileşim bölgesine kadar detaylı bir şekilde çalışıldı.(Balci, Kocabas et al. 2012, Balci, Karademir et al. 2014) Öte yandan kuvvetli etkileşim bölgesinde ise etkileşime giren sistemlerin dalga fonksiyonunda ayrışmaların olduğu gözlemlenerek yeni optik modların ortaya çıktığı görülür.(Torma and Barnes 2015) Güçlü etkileşim bölgesinde gözlemlenen plazmon-ekziton eşlenmesi klasik açıklama ile açıklanabilir. Ekzitonik ve plazmonik sistem eşlenmiş harmonik osilatör olarak kabul edildiğinde iki tane yeni optik kip ortaya çıkar.

$$\omega_{\pm} = \frac{\kappa}{2} + \frac{\omega_0}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{A + (\kappa - \omega_0)^2}$$

Eğer $\kappa = \omega_0$ ise Rabi ayrışması

$$\Omega = \omega_+ - \omega_- = \sqrt{A} = \sqrt{\frac{N}{V}}\frac{e}{\sqrt{\varepsilon_0 m}}$$

Burada N/V osilatör derişimini, e elektronun yükünü, m ise elektronun kütlesini ifade eder. Eğer ortamın kayıpları artarsa (damping (γ)) yeni optik kiplerin dağılma grafiği değişir.

$$\omega_{\pm} = \frac{\kappa}{2} + \frac{\omega_0}{2} - \frac{i\gamma}{4} \pm \frac{1}{2}\sqrt{A + (\kappa - \omega_0 + \frac{i\gamma}{2})^2}$$

Resonansın ω_0 olduğu durumda

$$\Omega = \omega_+ - \omega_- = \sqrt{A - \frac{\gamma^2}{4}}$$

Yeni Rabi ayrışmasının değeri ortamda bulunan kayıplarla azalır. Buradan iki tane sonuç çıkartılabilir.

-Plazmon-ekziton eşelşmelerinde kullanılan J-aggregate boyası bir Lorentz harmonik osilatör olarak kabul edildiğinde boyanın derişiminin karekökü ile Rabi ayrışma enerjisinin artması beklenir. Bunu daha önce yaptığımız bir çalışmada ortaya çıkarmıştık.(Balci, Kocabas et al. 2012) Yine aynı çalışmada ortamda bulunan kayıplar kullanılan metal filminin kalınlığı ile ayarlandığı için Rabi ayrışma enerjisinin de bu parametre ile kontrol edilebildiğini hem deneysel olarak hem de teorik hesaplamalar ile gösterdik.(Balci, Kocabas et al. 2012) Bu proje kapsamında yapılan plazmon-plazmon eşeleşmesi ve plazmon-ekziton-plazmon eşleşmelerinde daha önce ortaya çıkartılan metal filmin kalınlığı ile ortamın kayıplarının kontrol edilebilmesi kullanılmıştır. Dolayısı ile güçlü etkileşim bölgesi ile zayıf etkileşim bölgesi arasında geçiş yapılacak deneysel alt yapı kurulmuştur.

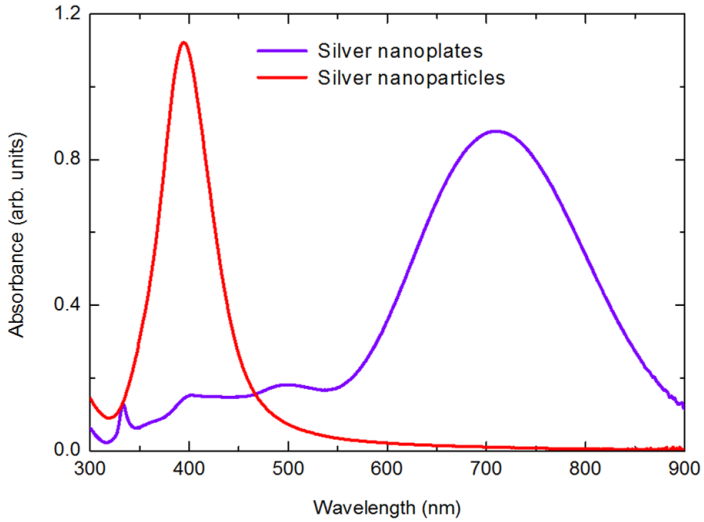
1.5. Kullanılan Teknikler

1.5.1. Nanoparçacıkların Üretilmesi

Gümüş nanopirizmaların sentezlenmesi ilk deneylerde Chad A. Mirkin ve arkadaşlarının geliştirdiği yöntem kullanılmıştı (G. S. Metraux, and C. A. Mirkin, Rapid synthesis of silver nanoprisms with chemically tailorable thickness, Adv. Mater. 2005, 17, 412-415).(Metraux and Mirkin 2005) Bu yöntem kullanılarak elde edilen gümüş nanoyapılarının çok kararlı olmadıkları ve elde edilen metal nanoparçacıklarının plazmon tınlaşım dalga boylarının kolayca ayarlanamadığı anlaşıldı. Fakat daha sonra yapılan deneyler sonucunda J. M. Kelly ve arkadaşlarının geliştirdiği yöntem kullanıldı ve daha iyi neticeler elde edildi.(Aherne, Ledwith et al. 2008) Elde edilen nanoparçacıkların çok kararlı oldukları gözlemlendi. Ayrıca plazmon tınlaşım dalda boylarının 400 nm'den başlayarak 1100 nm'ye kadar kolayca ayarlanabildiği gözlemlendi. Diğer çalışmalardan farklı olarak J. M. Kelly ve arkadaşları gümüş nanopirizmaların plazmon tınlaşım dalga boylarını sentez sırasında kullanılan gümüş nanoparçacık tohumlarının miktarını değiştirerek gerçekleştirmişlerdir. Genel olarak, gümüş nanopirizmaların sentezi için ilk önce yuvarlak gümüş nanoparçacıkları ileriki basamakalarda tohum olarak kullanılmak için sentezlendi. İlk basamakta sentezlenen gümüş nanoparçacıklarının plazmon dalga boyu 400 nm civarında

ve yuvarlak küre şeklindedir. Plazmon tınlaşım dalga boyunun değiştirilebilmesi için gümüş nanoparçacığın şeklinin değiştirilmesi gereknekmektedir. Bu sentez yöntemi ile küre olarak sentezlenen başlangıç nanoparçacıklar (nanoparçacık tohumları) pirizma şekline çevirilebilmektedir. Böylece plazmon tınlaşım dalgaboyları 400 nm'den daha büyük dalga boylarına kolay bir şekilde çekilebilmektedir. Gurubumuzda yaptığımız en son çalışmalarda gümüş nanopirizmalar kullanılarak plekzitonik nanoparçacıklar sentezlenmiştir (S. Balci, ultrastrong plasmon-exciton coupling in metal nanoprisms with J-aggregates, Optics Letters 38, 4498 (2013)).(Balci 2013) Gümüş nanopirizmaların kimyasal olarak sentezlenmesi için aşağıdaki yol takip edildi.

Gümüş Nanoparçacık Tohumlarının Sentezlenmesi:(Balci 2013) Gümüş nanoparçacık tohumları gümüş nanopirizma sentezi için kullanılmıştır. Nanopirizma sentezi sırasında nanopirizmaların büyüklüğü dolayısı ile nanopirizmaların plazmon tınlaşım dalga boyu reaksiyon sırasında kullanılan gümüş nanoparçacık tohumlarının miktarı ile belirlenmektedir. Nanotohumlar sulu ortamda ve oda sıcaklığında sentezlendi. Tipik bir nanotohum sentezi için 5 ml trisodium citrate çözeltisi (2.5 mM), 0.25 ml poly(sodium styrenesulphonate) (PSS) (500 mg/ml) ve taze hazırlanmış 0.3 ml $NaBH_4$ (10 mM) çözeltileri ile karıştırılır. Hazırlanan çözelti içerisine karışır durumda olmak üzere 5 ml AgNO3 (0.5 mM) çözeltisi damla damla 2 ml/min olacak şekilde eklenir. Yaklaşık olarak 30 dakika sonra gözlemlenen koyu sarı renk gümüş nanoparçacık tohumlarının oluşumunu simgeler, Şekil 7. Hazırlanan gümüş nanoparçacık tohumları bir kaç saat bekledikten sonra nanopirizma sentezi için kullanılır.



Şekil 7: *Gümüş nanoküreler ve nanopirizmalar. Kimyasal olarak sentezlenen küre şeklinde gümüş nanoparçacıkları ve pirizma gümüş nanoparçacıklarının emilme spekrumları. Emilmenin maksimum olduğu dalga boylarında plazmonlar resonansa geçmektedirler. Küre ve üçgen nanoparçacıklarının plazmon resonanslarının farklılıkları açık bir şekilde görülmektedir.*

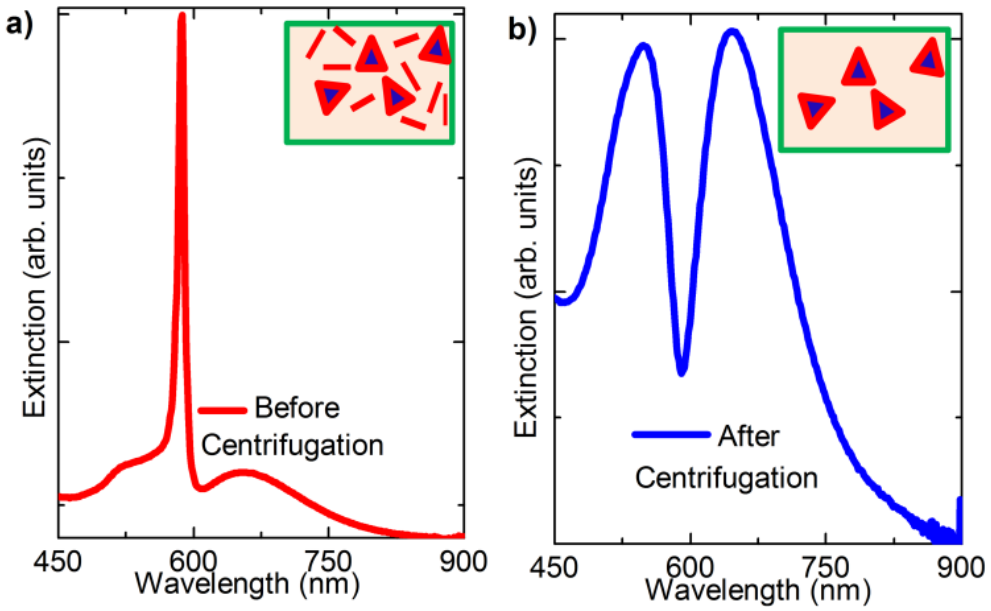
Gümüş Nanopirizmaların Sentezlenmesi:(Balci 2013) Gümüş nanopirizmalar oda sıcaklığında ve sulu ortamda sentezlenmektedir. Gümüş nanoparçacık tohumlarının miktarı sentez sırasında değiştirilerek elde edilen nanopirizmaların büyüklüğü ile değiştirilebilir. Dolayısı ile nanopirizmaların plazmon tınlaşım dalga boyları değiştirilebilir. Tipik bir nanopirizma sentezi için 5 ml su içerisine 75 µl ascorbic acid (10 mM) ve değişen miktarlarda Ag nanoparçacık tohumları eklenir. Her bir nanopirizma sentezi için farklı miktarda Ag nanoparçacık tohumu kullanılır. Örnek olarak, 60 µl gümüş nanoparçacık tohumu ile plazmon tınlaşım dalga boyu 750 nm civarında bulunan gümüş nanopirizmalar sentezlemek mümkündür. Bu şekilede gümüş nanopirizmaların plazmon tınlaşım dalga boyları görünür bölgeden (400 nm den başlayarak) yakın kızılötesi (1100 nm'ye kadar) bölgesine kadar kaydırılabilmektedir. Sentez reaksiyonları tamalandıktan sonra sentezlenen nanopirizma çözeltileri eklenen 0.5 ml ve 25 mM trisodium citrate çözeltisi ile istikrarlı hale getirilir. İstikrarın daha karalı hale getirilebilmesi için self assembled monolayer (SAM) kimyasalları sentez sırasında ortama bırakılabilir.

Gümüş nanopirizmalar daha önce gurubumuzda üretilen metal kırınım ağlarından ve plazmonik kovuklardan birçok açıdan farklılıklar gösterirler ve birbirlerini tamamlamaktadırlar. Belli başlı farkları sıralamak mümkündür.

-Gümüş nanopirizmalarda plazmon kiplerini uyarmak için bir pirizmaya ihtiyaç yoktur ve bu açıdan birçok plazmonik uygulamalar için bu özellik büyük önem taşır.

-Buna karşın özellikle Moire plazmonik kovuk yapıları da gümüş nanopirizmalarda bulunmayan özelliklere sahiptir.(Balci, Kocabas et al. 2010) Örnek olarak, plazmonların gurup hızları kontrollü bir şekilde ayarlanabilmektedir ve plazmon-plazmon eşlenmesi kovuk büyüklüğüne göre kontrol edilebilmektedir.

Plekzitonik Nanoparçacıkların Sentezlenmesi:(Balci 2013) Bu proje kapsamında ilk defa kolloidal olarak kararlı plekzitonik nanoparçacıkların sentezi başarılmıştır. Kontrollü bir şekilde elde edilen gümüş nanopirizmalar üzerine J-aggregate olarak kullanılan (5,5,6,6-tetrachloro-di-(4-sulfobutyl) benzimidazolocarbocyanine), TDBC, boyaları yerleştirilmiştir. Emilme rezonansı 585 nm civarında olan J-aggregate boyaları ile metal nanoparçacıklarda bulunan plazmonlar eşlenmiştir. J-aggregate boyalarının gümüş nanoyapılar üzerine seçici bir şekilde yerleşririlebilmesi için yeni sentezlenen gümüş nanopirizma çözeltileri 15000 rpm hızında çalışan santrifüj makinasına 10 dakika maruz bırakılmıştır. Bunun sonucunda, gümüş nanopirizmalar dibe çöktürülürken sentez sırasında kullanılan kimyasallar su içerisinde asılı kalmıştır. İşlem sonucu asılı kalan bu kimyasallar atılarak yerine temiz su eklenmiştir. Bu işlem sonucu gümüş nanopirizmalarının temiz su içerisine transferi sağlanmıştır. Bu işlem defalarca yapılarak sentez basamaklarından kalan kimyasallar sulu nanopirizma çözeltisinden tamamen uzaklaştırılabilir. 1 mM KBr çözeltisi içerisinde çözülmüş 1 mM lık TDBC çözeltisi hazırlanır. Su içerisine isolasyonu yapılmış gümüş nanopirizmaları ile eşit hacime sahip TDBC (KBr çözeltisi içerisinden çözünmüş) çözeltileri karıştırılır. Bir kaç saniye içerisinden kırmızı renkli TDBC çözeltisi ve genellikle mavi renkli olan nanopirizma çözeltilerinin mor renge dönüştüğü gözlemlenir, Şekil 8. Bu işlem sonucu ortamda bulunan serbest veya nanopirizmalara yapışmayan TDBC boyaları santrifüj yaparak ortamdan uzaklaştırılır, Şekil 8. Bu işlem defalarca yapılarak sadece gümüş nanopirizma-J-aggregate nanoyapılarının ortamda kalması sağlanır.

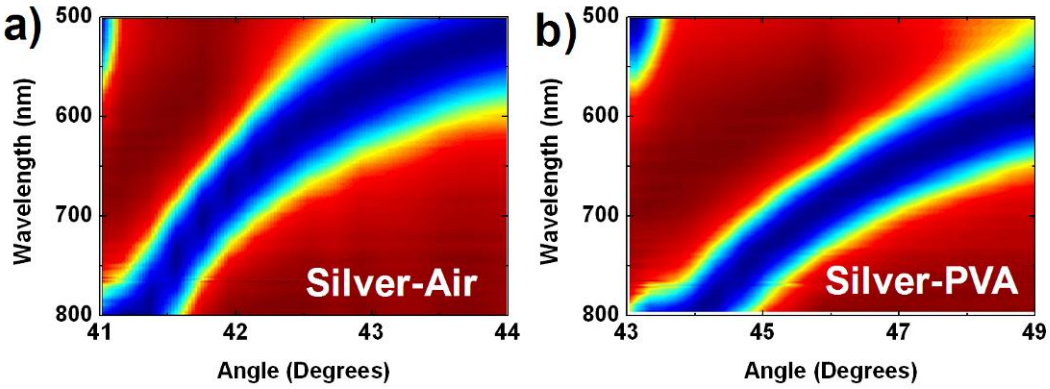


Şekil 8. *Plekzitonik nanoparçacıkların sentezi. (a) Kimyasal olarak sentezlenen plekzitonik nanoparçacıklar ve serbest halde bulunan boya moleküllerinin emilme grafikleri. Grafikte bulunan küçük resim olayı şematik olarak anlatmaktadır. (b) Plekzitonik nanoparçacıklar santrifüj aleti ile serbest boya moleküllerinden ayrıştılılmıştır.(Balci and Kocabas 2015)*

Santrifüj yardımı ile serbest boya moleküllerininin ortamdan uzaklaştırılması bir çok açıdan çok önemlidir. Santrifüj yapılmadan elde edilen emilme grafiklerinde ortamda serbest olarak dolaşan boya molekülleri de gözlemlenebilmektedir. Fakat arka arkaya yapılan santrifüj deneyleri ile serbest olarak ortamda bulunan boya molekülleri tamamen ortamdan uzaklaştırılır. Dolayısı ile defalarca santrifüj işlemleri yapılarak elde edilen örneklerden alınacak grafik sadece gümüş nanopirizma-J-aggregate nanoyapılarına ait olacaktır. Elde edilen emilme grafiği Şekil 8'de verilmiştir.

1.5.2. Metal Filmlerin ve İnce Filmlerin Üretilmesi

Bu projenin başka bir iş paketi ise plazmonik özellik gösteren düz metal yüzeylerin hazırlanmasıdır. Yüksek vakum altında cam yüzeylere buharlaştırılan gümüş metalinin oluşturduğu ince filmlerde SPPs ler gözlemlenir, Şekil 9. SPP ler düz metal yüzeyinde ve ince PVA filmi kaplanmış düz metal yüzeyinde elde edilen dağılma grafiklerinde gözlemlenir. Düz metal yüzeyleri plazmon-plazmon ve plazmon-ekziton-plazmon eşlenmeleri çalışmalarında kullanılmıştır. Metal filmlerin kalınlığı vakum altında buharlaştırma yapılırken buharlaştırma zamanı değiştirilerek değiştirilmiştir.



Şekil 9: *Yüzey plazmon polaritonlar (SPPs). SPP lerin düz metal yüzeyinde ve ince PVA filmi kaplanmış düz metal yüzeyinde elde edilen dağılma grafikleri (dispersion curves). (a) Kretschmann düzeneği kullanarak 40 nm kalınlığında düz gümüş yüzeyi için elde edilen açısal dağılma şeması. Mavi bölge gelen ışığın SPP'lere eşlendiği bölgeyi gösterirken kırmızı bölge gelen ışığın SPP'lere eşlenmeden yansıdığı* bölgeyi *göstermektedir. (b) Yaklaşık olarak 15 nm kalınlığında PVA filmi kaplı düz gümüş metalinin açısal dağılma grafiği.*

Bu proje kapsamında gümüş metali görünür bölgede yüzey plazmon polariton elde etmek için kullanılmıştır. Bu amaç için EVAPORATION BOX- Kurt J. Lesker aleti kullanılarak yüksek vakum altında gümüş metali buharlaştırma metodu ile temizlenmiş (Piranha kimyasal temizleme metodu kullanılarak) cam yüzeylere kaplanmıştır.

Kullanılan cam yüzeyler, yüzeyde bulunabilecek yabancı malzemelerin deneylere etkisini ortadan tamamen kaldırmak için deneylerden önce *Piranha* kimyasal temizleme metodu kullanılarak temizlenmiştir. Bir *Piranha* metodu ile cam yüzeyinin temizlenmesi için, cam örnekler H_2SO_4:H_2O_2/3:1 oranındaki karışıma yaklaşık olarak on dakika kadar daldırılıp çıkartıldıktan sonra temiz su (DI Water) ile bolca yıkanıp kurutulmuştur. *Piranha* temizliği ile cam yüzeylere yerleşmiş olabilen organik yabancı malzemeleri tamamen uzaklaştırmak mümkündür. Böylece deneylerin sonuçlarını etkileyebilecek etkenler azaltılmış olacaktır. Bu proje kapsamında ince PVA filmlerinin hazırlanması için aşağıda sıralanan maddelerin yapılması gerekir. 0.75 % (w/v) bir çözelti için 0.75 gram PVA polimeri 100 ml H_2O içerisinde çözülür. Karışım 150 ^{0}C'de şeffaf bir görüntü elde edilene kadar ısıtılır. Elde edilen çözelti soğutularak oda sıcaklığında saklanarak kullanılır. Eğirme makinası (spinner) kullanılarak metal yüzeylere eğirilen PVA polimer filmlerinin kalınlığı ayarlanabilir. Eğirme makinasında aşağıdaki değerler kullanılarak 15 nm kalınlığında bir PVA filmi üretilebilir.

5 saniye 500 rpm

50 saniye 3000 rpm

Düz silikon gofreti üzerine kaplanan PVA filminin kalınlığı spektroskopik elipsometre yardımı ile ölçülmüştür. PVA filmlerinin içerisine J-aggregate (ekzitonik), J-aggregate kaplı gümüş nanopirizma (plekzitonik), gümüş nanopirizmalar (plazmonik), Dronpa proteinleri (ekzitonik), ve spiropyran (ekzitonik) malzemeleri sorunsuz bir şekilde yerleştirlebilmektedir. Bu basamak bu projenin bir çok basamağında bir çok deneyin başarılı bir şeklide yürütülmesini sağlamıştır.

1.5.3. Proteinlerin Üretilmesi

Dronpa, yeşil floresan protein (GFP) benzeri foto anahtarlanabilen bir proteindir. İlk defa 2004 yılında Japon bilim adamları tarafından bulunmuştur.(Ando, Mizuno et al. 2004) 405 nm dalga boyunda bir lazer yardımı ile bu protein parlak durumuna dönüstürülebilir. 488 nm dalga boyuna sahip bir lazer yardımı ile karanlık durumuna kolayca dönüştürülebilir. Bir Dronpa proteini yüzlerce defa iki durumu arasında gidip gelebilir. Bu dönüşüm İki farklı ışık yardımı ile karanlık ve aydınlık durumları arasında tersinir bir şekilde defalarca dönüştürülebilmesi Dronpayı çok özel kılmıştır. Bundan dolayı Dronpa proteinleri bir çok biyolojik görüntüleme olaylarında (hücre ve protein dinamiği araştırmalarında) önemli rol oynamıştır. Bu projenin amaçlarından bir tanesi de Dronpa proteinlerinin biyokimyasal sentezinin yapılmasıdır. Elde edilen Dronpa proteinlerinin sodium fosfat çözeltisi içerisindeki bir resmi Şekil 10'da gösterilmiştir.

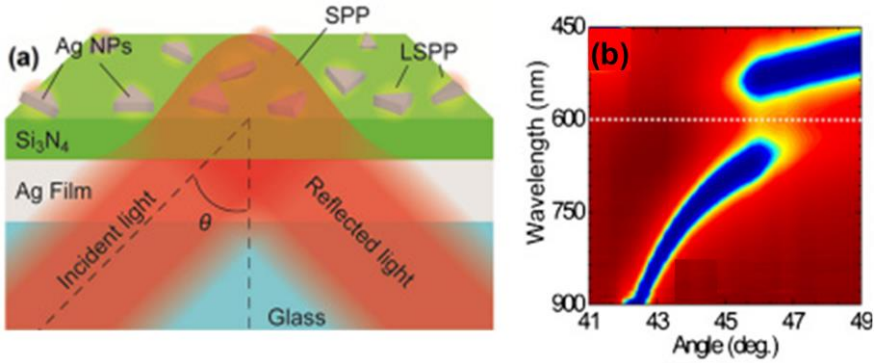
Fotokromik Dronpa proteinlerinin biyokimyasal sentezi kısaca aşağıdaki gibi özetlenebilir. N-terminaline histidin bağlı olan Dronpa (rsEGFP) fotokromik proteinlerini bakteri ortamına atmak için, Dronpanın bir Ndel-EcoRI parçacığı Ndel/EcoRI'nin pET28a vektörü (Novagen) tarafına pET28a/Dronpa plasmidi yapmak için sokulmuştur. Proteinler Escherichia Coli (JM109(DE3)) içerisine pET28a/Dronpa ve rsEGFP plasmidleri ile taşınarak üretilmiştir ve daha sonra saflaştırılmışdır. Histidin etiketi, işaretlenmiş olan proteinlerin nikel kıskacı olan reçineler (Ni-NTA-Agarose, Qiagen, Hilden, Almanya) yardımı ile saflaştırılmasını sağlar. Ni-NTA Agorose kolonu (Qiagen) Dronpa proteinlerini elde etmek için kullanılmıştır. Histidin etiketi throbin (Novagen) maddesine maruz bırakılarak üretici firmanın da önerilerine göre uzaklaştırılmıştır. Saflaştırılan proteinler 10 mM sodyum fosfat tampon (sodium phosphate) pH 7.0 çözeltisine karşı diyaliz edilmiştir ve öylece buffer içerisinde saklanmıştır.



Şekil 10: *Dronpa. Biyokimyasal olarak sentezlenmiş 10 mM sodyum fosfat tamponu içerisine yerleştirilmiş fotokromik Dronpa proteinleri.*

1.5.4. Optik Karakterizasyon

İnce ve Düz Metal Filmlerin Optik Karakterizyonu: Üretilen metal ince filmlerin optik ölçümleri için prizmanın altına, metal filmler, yukarıda olacak şekilde yerleştirilir, Şekil 11. Prizma ile örnek arasına indis uyumlama sıvısı yerleştirilir. Burada kullanılan sıvı ışık prizmadan örneğe geçerken oluşacak olan saçılma kayıplarını azaltır.



Şekil 11: *Prizma kullanarak SPP gözlemlenmesi. A) Plazmonik veya plekzitonik nanoparçacıklar içerem örnekler prizmaya indis uyumlama sıvısı kullanarak yerleştirilir. Nanoparçacıklar metal yüzeyden bir dielektrik tabaka ile ayrılır. Gelen ışık düz metal yüzeyden yansırken tınlaşım açısı yakalandığında yüzey plazmonlara eşlenme olur. Bu yansıma grafiğinde bir çukur olarak gözlemlenir. Yansıyan ışığın dalga boyuna göre spektrumu alınır. Yansıma grafiğinde, çukur bir derinliğin görüldüğü açı ve dalgaboyu aralıklarında SPP ortaya çıkar. (b) 600 nm civarında plazmon rezonansı olan metal nanoparçacıklar ile düz metal film üzerinde oluşan ilerleyen plazmonların eşlenmesi sonucu elde edilen dağılma grafiği.(Balci, Karademir et al. 2015)*

Prizma (BK7 prizması), gelen ışığın plazmonlarla çiftlenmesini (coupling) gelen ışık ile SPP arasındaki momentum farkını kapatarak sağlar.(Balci, Kocabas et al. 2010) Çiftlenme durumu, gelen ışığın açısına ve dalga boyuna bağlıdır. Bu durum aşağıdaki formülle ifade edilebilir, $k_{spp}=n_{eff}k_0=n_pk_0sin\alpha$. Bu formülde k_{spp} SPP polaritonun dalga sayısını, n_{eff} SPP'nin etkin kırılma indisidir. Sırasıyla k_0, α, n_p gelen fotonun serbest uzay dalga sayısı, gelme açısı, pirizmanın kırılma indisidir. SPP'lerin dağılma grafikleri çiftleşme dalga boylarını veya çiftleşme açılarını tarayarak oluşturulmuştur. Farklı geliş açılarında yansıma ölçümleri alınarak iki boyutlu yansıma grafikleri elde edilecektir. Plazmonik yapıların bant yapısını elde etmek için belli dalga boyu aralıkları yüksek çözünürlükte tarama yapılarak alınır.(Balci, Kocabas et al. 2010) Bu proje kapsamında yapılan plazmonik ölçümlerde plazmonik yansıma ölçümleri yukarıda anlatıldığı şekilde yapıldı. Bunun yanında plekzimonların pirizma yardımı ile gözlemlenmesinde de aynı düzenek kullanıldı. Gelen ışınlar bir pirizma yardımı olmadan yüzeye eşlendiği durumlarda metal nanoparçacıklar plazmonik özellikleri gözlemlemek için kullanılabilir.

1.6. Projenin kapsamı ve literatüre katkısı

SPP lerin aktif olarak kontrol edilmesi nanoboyutta madde ile ışık etkileşiminin kontrollü bir şekilde yapılabilmesi için ve bir çok plazmonik aygıtın performansının arttılmasına olanak sağladığı için büyük ilgi çekmiştir ve aktif plazmonik olarak adlandırılır.(MacDonald, Samson et al. 2009) Bu doğrultuda yapılacak çalışmaların plazmonik aygıtların optik özelliklerinin kontrollü ve tersinir bir şekilde ayarlanmasına olanak sağlayacaktır. Bu proje kapsamında yapılan çalışmalar neticesinde değişik plazmonik ve ekzitonik sistemler bir araya getirilerek plazmonik hibrit sistemler yapıldı ve plazmon frekansının kontrol edilebilmesi detaylı bir şekilde çalışıldı. Yapılan çalışmalar neticesinde plazmonik alanına katkı yapılmaya çalışıldı. Ayrıca TUBİTAK tarafından desteklenen bu proje sayesinde yürütücünün kariyerinin ilerlemesine büyük katkı sağlanmıştır. Bu proje kapsamında öne çıkan başlıca elde edilen önemli bulgular aşağıdaki gibi sıralanabilir. Bu çalışmaların bir çoğu uluslararası bilimsel dergilerde yayınlanmıştır.

-İlk defa kolloidal olarak kararlı ve ultra güçlü plazmon-ekziton etkileşim gösteren plekzitonik nanoparçacıklar bu proje kapsamında üretildi.(Balci 2013)

-Ürtilen gümüş nanopirizmalar ile plazmon tınlaşım dalgaboyu 400 nm'den 1100 nm'ye kadar kolay bir şekilde ayarlanabilmektedir.(Balci 2013)

-İlk defa plazmon-plazmon eşlenmesi düz metal tarafından uyarılan plazmonlar ile çalışıldı.(Balci, Karademir et al. 2015)

-İlk defa bu proje kapsamında yapılan çalışmalar sonucu plekzimon adı verilen yeni bir hibrit optik durum bulundu. Plekzimonların gurup hızları CROW modeline uygun olarak deneysel olarak hesaplandı.(Balci and Kocabas 2015) Bu çalışmamız Optical Society of America (OSA) nın internet sayfasında Prof. Dr. Nickolas Vamivakas tarafından bahsedildi, https://www.osapublishing.org/spotlight/summary.cfm?id=322628.

-Plazmonik ve ekzitonik sistem arasında gözlemlenen enerji transferinin dinamiği çalışıldı.(Balci, Kocabas et al. 2014)

-Organik ve biyolojik fotoanahtarlar yardımı ile plazmon rezonansı ayarlandı.

-Kimyasal olarak plazmon-ekziton eşlenmesi moleküler düzeyde kontrol edilmiştir.

Yukarıda bahsedilen önemli sonuçların dışında bu proje kapsamında yapılan çalışmalar ile bir çok projenin başlamasına kapı açılmıştır.

1.6.1. Plekzitonik Nanoparçacıkların Üretilmesi

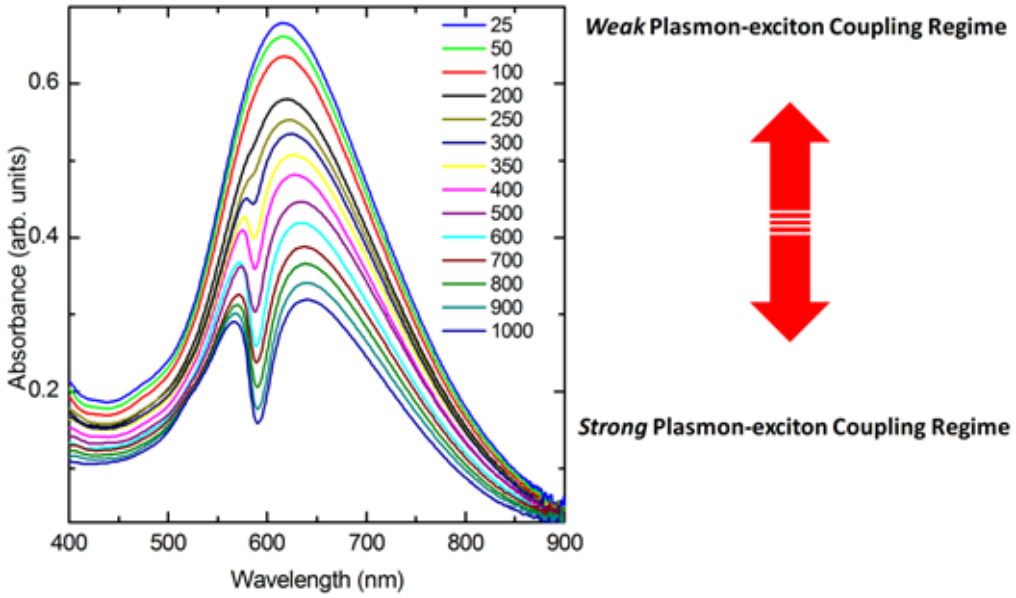
Plekziton terimi ilk defa Halas ve arkadaşları tarfından yapılan çalışmalar neticesinde ortaya atılmıştır.(Fofang, Park et al. 2008) Bu proje kapsamında elde edilen bulgulardan en önemlisi plekzitonik nanoparçacıkların kolloidal olarak ilk defa yapılmasıdır.(Balci 2013) Bu parçacıklar kullanarak bir çok yeni çalışmaların yapılması mümkündür. Bundan sonra yapılacak çalışmalar ile bu nanoparçacıkların başka sistemlerle birleştirilmesine ve optik özelliklerin detaylı bir şekilde incelenmesine devam edilecektir. Bu raporun giriş bölümünde plekzitonik nanoparçacıklar hakkında yetrli seviyede bilgi verilmiştir.

1.6.2. Kimyasal Olarak Plekzitonik Nanaoparçacıklarda Plazmon-Ekziton Eşlenmesinin Kontrol Edilmesi

Bu proje kapsamında plekzitonik nanoparçacıklar kullanılarak elde edilen en önemli sonuçlardan biri de plazmon-ekziton eşlenmesinin kimyasal olarak kontrol edilebilmesidir. Bu sonuçlar şu anda hazırlık aşamasında olup yayın için gönderilmek üzeredir. Burada elde edilen sonuçlar ile plazmon ile ekziton kipleri arasında oluşan enerji transferini Rabi ayrışma enerjisine göre çıkartılabilmektedir. Plazmon-ekziton çalışmalarında en önemli konulardan biri Rabi ayrışma enerjsinin kontrolüdür.(Bellessa, Bonnand et al. 2004) Elde edilen buylguların bu yönde yapılacak bir çok çalışmaya yön vereceğini düşünmekteyiz, Şekil 12.

-Yapılmakta olan plazmonik aygıt çalışmalarında Rabi enerjisinin istenilen seviyeye kolayca çekilebilecektir.

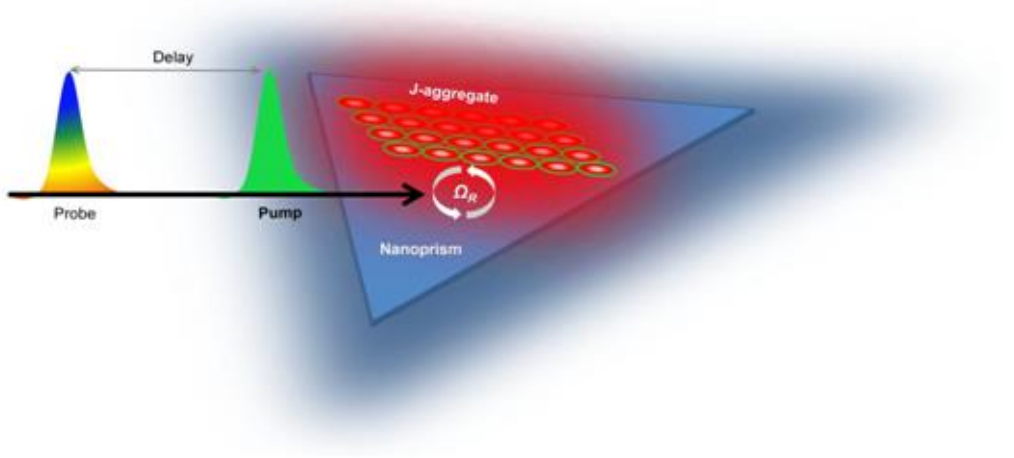
-Plazmon ile ekziton arasında gerçekleşen enerji transferinin Rabi ayrışma enerjisine göre anlaşılması ileride yapılacak olan çalışmalarla anlaşılacaktır.



Şekil 12. *Kimyasal olarak Rabi ayrışma enerjisinin kontrol edilebilmesi. Plazmon rezonansı 600 nm civarında olan metal nanopirizmalara kontrollü bir şekilde J-aggregate boyaları yapıştırılmıştır. Plazmon-ekziton eşlenmesinin şiddeti kimyasal olarak ayarlanmıştır.*

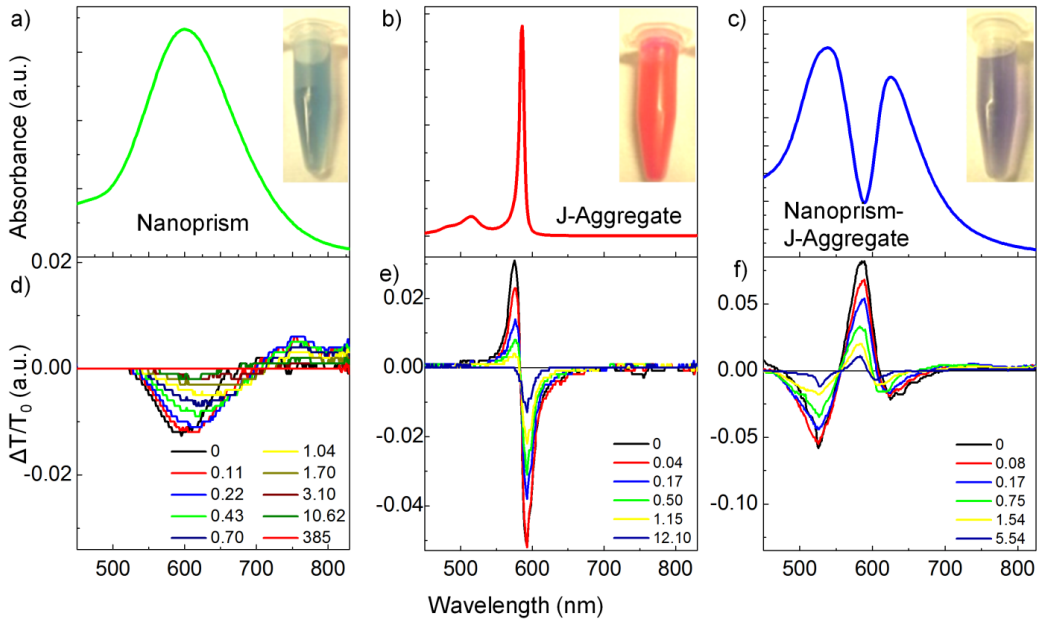
1.6.3. Plekzitonik Nanoparçacıklarda Enerji Transferinin Araştırılması

Kimyasal olarak sentezlenen gümüş nanopirizmalar ürezine yerleştirilen TDBC boya molekülleri ile metal-organik hibrit nanoyapılar kimyasal olarak sentezlenmiştir. Elde edilen çok yüksek Rabi ayrışma enerjisi gelecekte yapılması düşünülen bir çok optik uygulamalar için umut vaad etmektedir. Kolloid çözeltisinin sadece hibrit yapı içerdiği yapılan ölçümler ile belirlenmiştir. Bu raporun bu bölümünde, elde edilen hibrit nanoyapı içerisinde plazmonik konum ile ekzitonik konum arasında gerçekleşen enerji transferi tartışılacaktır. Bu yapıları kullanarak yapılması düşünülen plazmonik aygıtların özelliklerinin anlaşılması için plazmonik ve ekzitonik durumlar arasında oluşan enerji transferinin çok iyi incelenmesi gerekmektedir.(Vasa, Wang et al. 2013) Gümüş nanopirizmalar ve J-aggregateler arasında oluşan enerji transferinin takip edilmesinin şematik sunumu Şekil 13'de verilmiştir.(Balci, Kocabas et al. 2014)



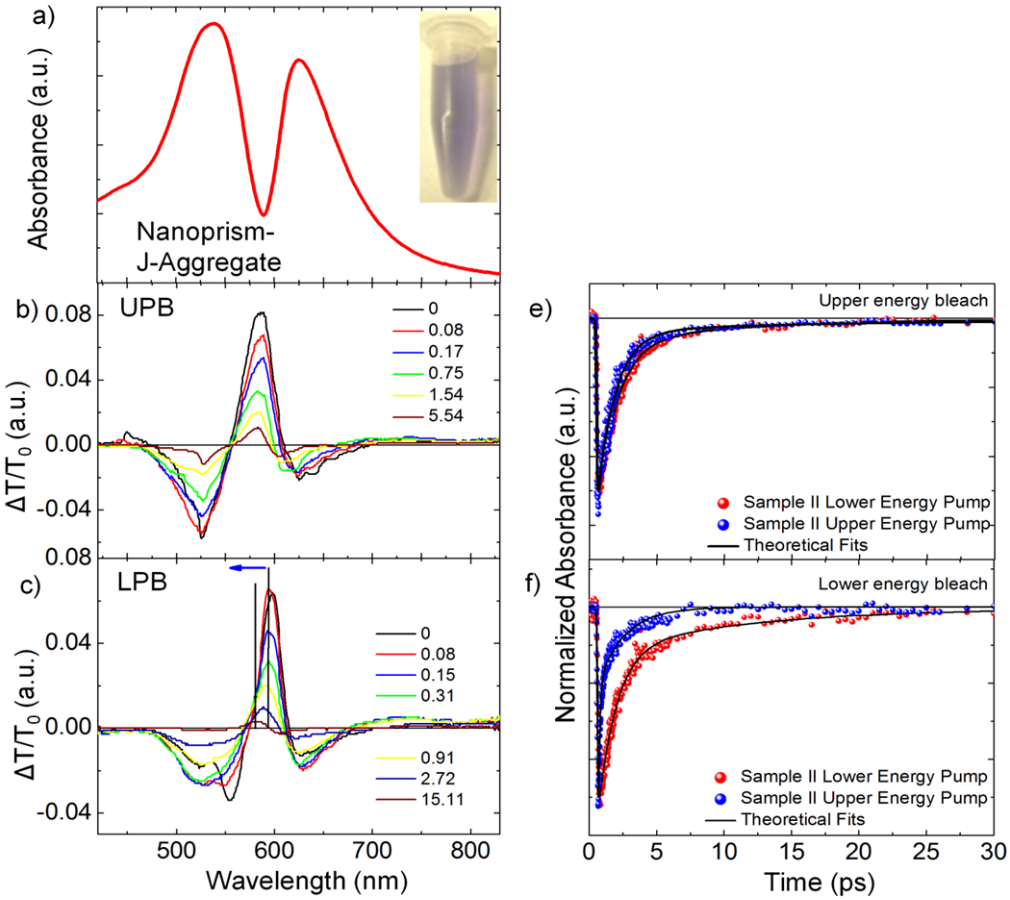
Şekil 13: *Plekzitonik nanoparçacıklarda enerji transferi. Gümüş nanopirizmalar ve J-aggregateler arasında oluşan enerji transferinin takip edilmesinin şematik sunumu. Tek TDBC boya molekülleri uç uca gelerek gümüş nanopirizma üzerinde J-aggregate nanoyapılarını oluştururlar. Plazmonik ve ekzitonik durumlar arasında enerji değişimini anlamak için geçici emilme spektroskobisi (transient absorption spectroscopy) kullanılmıştır. Resonans durumlarında gümüş nanopirizmaların köşelerinde iyi elektriksel alan yoğunlaştırabilme ve J-aggregatelerin de yüksek osilatör gücüne sahip olmalarından dolayı elde edilen etkileşim çok güçlü plazmon-eksiton eşlenme bölgesindedir.*

Pompalama sinyali hibrit yapıyı pompalarken Örnekleme sinyali ise nanoyapının emilme spektrumunu çıkarmaktadır. Pompalama ve Örnekleme sinyalleri arasına zaman farkı konularak emilmenin zamana göre değişimi çıkartılır. Pompalama sinyalinden önce çekilen emilme spektrumu referans alınarak Pompalamadan sonra çekilen emilme spektrumu öncekinden çıkartılarak emilme farkı (ΔA) elde edilir. ΔA nın positif olması: Pompalama ile uyarılan yapının uyarılmış durumda tekrar emilme yaptığını gösterir (Excited state absorption). ΔA nın negatif olması: Pompalama uyarılmasından dolayı bazı moleküllerin tekrar emilme yapması sonucu emilme farkı negatif çıkar (Ground state bleach).



Şekil 14: *Enerji transferinin dinamiği. (a) Gümüş nanopirizma, (b) J-aggregate ve (c) Gümüş nanopirizma-J-aggregate nanohibrit yapılarının su içerisinde doğrusal emilme spektrumları. Her bir şekilde gözlemlenen küçük reaksiyon kapsülü kullanılan malzemenin optik resmini vermektedir. (d) Gümüş nanopirizma (610 nm de pompalandı.), (e) J-aggregate (600 nm de pompalandı.) ve (f) Gümüş nanopirizma-J-aggregate nanohibrit yapılarının (532 nm de pompalandı.) su içerisinde geçici (doğrusal olmayan) emilme spektrumları. Pompalama ve Örnekleme sinyalleri arasındaki zaman farkı pikosaniye (picoseconds-ps) cinsinden verilmiştir.*

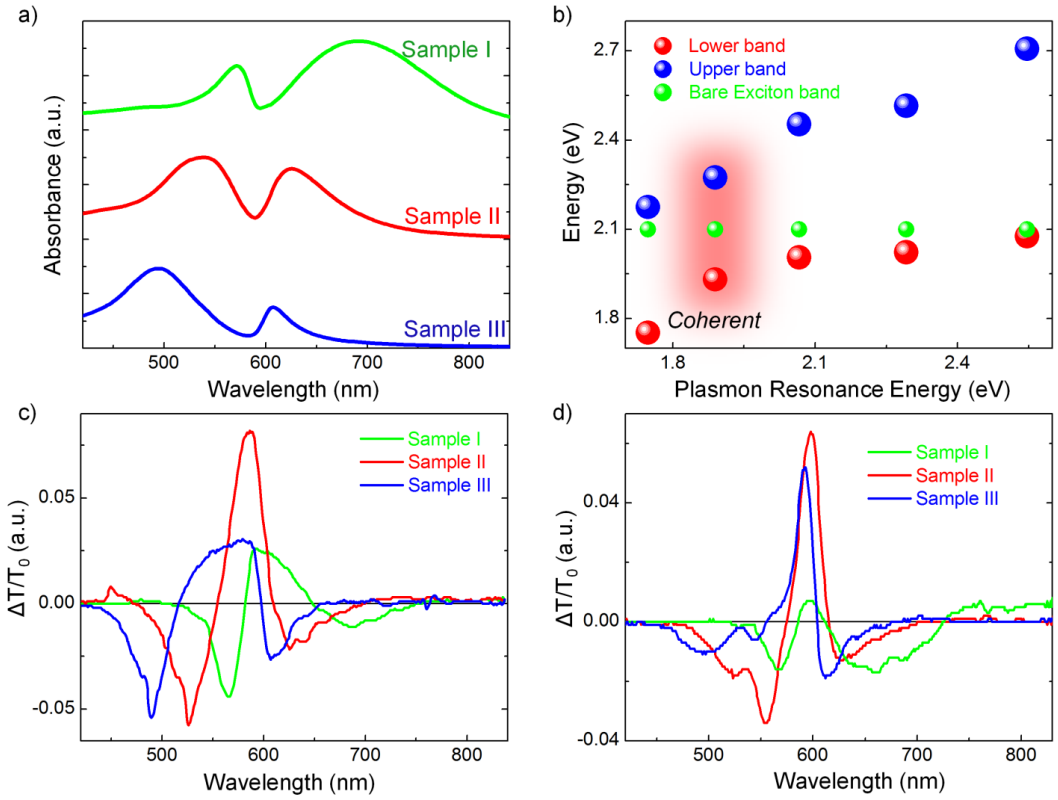
Sırasıyla gümüş nanopirizma, J-aggregate, ve gümüş nanopirizma-J-aggregate nanohibrit yapılarından elde edilen doğrusal emilme spektrumları Şekil 4a, 4b ve 4c'de verilmiştir. Bütün deneyler su ortamında yapılmıştır. Aynı örneklerden elde edilen geçici emilme spektrumları sırasıyla Şekil 14d, 14e ve 14f'de verilmiştir. Gümüş nanopirizmalar literatürde de bilinen yüksek enerji tarafında emilme azalması olan tipik spektrumunu göstermektedir. Benzer şekilde J-aggregateler de daha önce gözlemnenen geçici emilme spektrumlarını vermektedir. Pozitif sinyal uyarılmış durumun emilmesini gösterirken (one-exciton to two-exciton absorption) negatif sinyal temel durum ağarmasını ve ışımayı gösterir.(Berera, van Grondelle et al. 2009) Buna karşın hibrit yapı metal nanoparçacık ve organik boya malzemelerinden tamamen farklı bir geçici emilme spektrumu göstermektedir. Doğrusal emilme spektrumunda olduğu gibi plazmon emilme sinyalinin tamamen kaybolduğu görülür. Spektrum plazmon-ekziton eşleşmesinin gücünü yansıtan iki tane yeni sinyal göstermektedir.



Şekil 15: *Polariton bantlarında enerji transferi. (a) Gümüş nanopirizma-J-aggregate nanohibrit yapılarının su içerisinde doğrusal emilme spektrumu. (b) Yukarı polariton bandı (UPB) 532 nm de özel olarak uyarılmıştır. Örneğin geçici emilme spektrumu verilmiştir. Pompalama ve Örnekleme arasındaki zaman farkı kontrollü bir şekilde değiştirilmiştir. (c) Aşağı polariton bandı (LPB) 621 nm de özel olarak uyarılmıştır. Mavi ok yukarı enerji ağarma (bleach) sinyalindeki zamana bağlı kaymayı göstermektedir. (d) Yukarı enerji ağarma bandının değişiminin UPB ve LPB'dan pompalanmasına göre değişimi. (e) Aşağı enerji ağarma bandının değişiminin UPB ve LPB'dan pompalanmasına göre değişimi. Her iki durumda da yukarı polariton bandının daha az kararlı olduğu anlaşılmaktadır.*

Farklı noktalardan pompalamanın geçici emilme spektrumuna etkisini aynı örnek üzerinde anlamak için Şekil 15'de verilen spektrumlar aynı örnek üzerinden elde edildi. Şekil 15a örneğin doğrusal emilme spektrumunu verirken Şekil 15b 532 nm'de pompalanan ve Şekil 15c 621 nm'de pompalanan aynı örneklerden alınmış spektrumları göstermektedir. Burada tekrar not etmek gerekirse pompa sinyalleri elektronları yüksek enerji seviyelerine yollarken zaman farkı verilmiş Örnekleme sinyali de zaman farkına göre örneğin emilme farkının nasıl

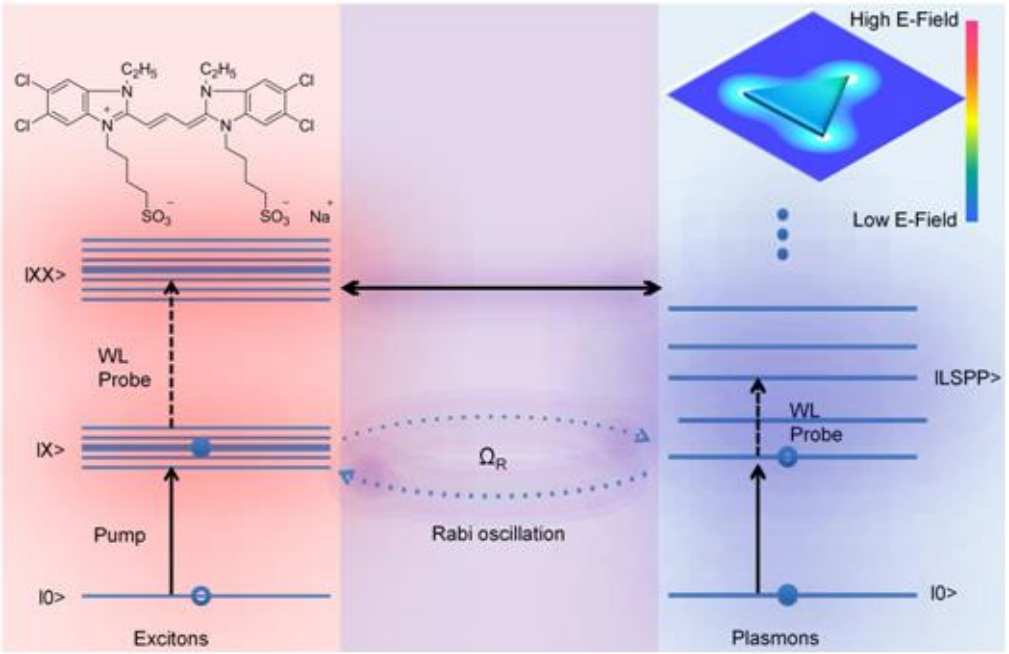
değiştiğine bakmaktadır. Şekil 15b ve Şekil 15c'den anlaşılacağı gibi hibrit malzeme tek bir malzeme gibi davranmaktadır ve UPB'den veya LPB'den pompalamanın çok bir farkı yoktur. 550 nm civarında oluşan keskin küçük sinyal hibrit yapının ultra güçlü eşlenmede olduğunun başka bir göstergesidir. Her iki taraftan da pompalandığında Pompalama ve Örnekleme sinyalleri arasında zaman farkı sıfır olduğunda gözlemlenen ağarma sinyali (bleach signal) plazmon ve ekziton arasında tutarlı (coherent) bir enerji alış verişinin olduğunu gösterir.



Şekil 16: *Farklı plekzitonik nanoparçacıklarda enerji transferi. (a) Gümüş nanopirizma büyüklüğü değiştirilerek elde edilen nanohibrit yapıların doğrusal emilme spektrumları. (b) Farklı büyüklükteki gümüş nanopirizmalardan elde edilen nanohibrit yapıların gösterdiği doğrusal emilme spektrumlarından çıkartılan dağılma spektrumu. 2.1 eV civarında gösterilen yeşil çizgi sadece ekzitonların geçiş enerjisini gösterir. Hibrit yapının Rabi ayrışma enerjisi UPB (mavi noktalar) ve LPB (kırmızı noktalar) modları arasındaki enerji farkının en az olduğu yerdedir. Bu nokta şekilde tutarlı olarak ifade edilmiştir. Çünkü bu örnekte enerji transferi tutarlı (coherent) bir şekilde olmaktadır. Ekziton rezonans enerjisinden uzaklaşılması ile örneklerde plazmon özelliği artmaktadır. C) Yukarı polariton enerjisinden pompalanan, d) Aşağı polariton enerjisinden pompalanan üç farklı örneğin geçici emilme spektrumları.*

Enerji transfer dinamiğini plazmon rezonans enerjisine göre anlamak için farklı büyüklüklerde sentezlenen gümüş nanaopirizmalardan elde edilen örneklerle

Pompalama-Örnekleme deneyleri yapıldı, Şekil 16a, Örnek I, Örnek II ve Örnek III. Plazmon modu ekziton moduna yaklaştığı durumda çok güçlü plazmon-ekziton eşlenmesi gözlemlendi, Şekil 16b. Bu noktada yukarı ve aşağı polariton bantlarının eşit yoğunlukta sinyallere sahip olduğu anlaşılmaktadır. Rabi enerjisi tam bu noktada hesaplanmaktadır. Rabi ayrışma enerjisi plazmonun ve ekzitonun söndürmesine (damping) bağlıdır. Ekziton enerjisinden uzaklaştıkça hibrit yapı daha fazla plazmon özelliği gösterirken ekziton enerjisine yaklaştıkça ekziton özelliği göstermektedir. Hibrit nanoyapı, Rabi ayrışma enerjisinin ölçüldüğü noktada yarı plazmon ve yarı ekziton özellik göstermektedir. Şekil 16c ve 16d sırasıyla hem yukarı enerji bandından ve hem de aşağı enerji bandından pompalanan örneğin geçici emilme spektrumlarını vermektedir.

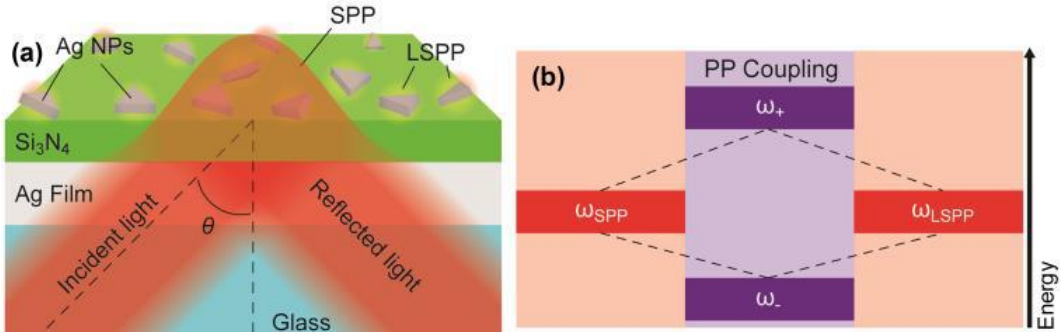


Şekil 17: *Nanopirizma-J-aggregate hibrit nanoyapısının şematik enerji diyagramı ve optik geçişler. IX> ve IXX> sırasıyla tek ekzitonu ve çift ekzitonu simgeler. Sırasıyla I0> ve ILSPP> uyarılmamış konumu ve plazmonik konumu simgeler. TDBC boyasının kimyasal yapısı gösterilmiştir. Noktalı ve sabit çizgili dikey oklar plazmon ve ekziton durumlarında gerçekleşen optik geçişleri simgeler. Noktalı ve sabit çizgili yatay oklar plazmon-ekziton eşlenme durumunu gösterir. Yeni hibrit yapının Rabi osilasyon frekansı Ω_R'dır. Ω_R plazmonlar ile ekzitonlar arasında oluşan eşlenmenin gücünü gösterir. FDTD metodunu kullanarak rezonans durumunda tek bir gümüş nanopirizmanın köşelerinde elektrik alan yoğunlaşmasının olduğu gösterildi.*

Yukarıda bahsedilen deneysel sonuçlar ışığında Şekil 17'de verilen şematik gösterimi gümüş nanopirizma-J-aggregate hibrit yapısı için önerilebilir.

1.6.4. Plazmon-Plazmon Eşleşmesinin İncelenmesi

Plazmon-plazmon eşleşmesi hem temel bilimsel olrak hem de uygulama açısından çok ilgi çekicidir. Bu amaç için kimyasal olarak sentezlenen gümüş nanopirizmalar düz metal üzerine kontrollü bir şekilde yerleştrildi, Şekil 18. Metal nanoparçacıklar ile düz metal üzerinde plazmon-plazmon eşlenmesini kontrol etmek için dielektrik malzeme yerleştirildi. Metal nanoparçacığın plazmon rezonansı 400 nm'den 1100 nm'ye kadar kontrollü bir şekilde ayarlanabildiği için eşlenme farklı plazmon frekans bölgelerinde incelendi.



Şekil 18: *Plazmon-plazmon eşleşmesi. (a) Kimyasal olarak sentezlenen metal nanopirizmalar sınırlandırılmış plazmon (LSPP-Localized surface plasmon polariton) özelliği gösterirler. Öte yandan düz metal filmleri üzerinde bir pirizma yardımı ile ilerleyen plazmonları (PSPP-Propagating surface plasmon polariton) uyarmak mümkündür. Metal film üzerine ince bir silikon nitrat filmi kaplanarak metal nanoparçacık ile metal düz film arasında oluşan plazmon-plazmon eşlenmesi kontrol edilebilir. Metal nanoparçacıklar dielektrik filmi üzerine yerleştirilmişlerdir. (b) Metal nanoparçacığın plazmon frekansı ile düz metalin plazmon frekansı eşitlendiğinde yeni hibrit bir yapı oluştuğu gözlemlendi.*

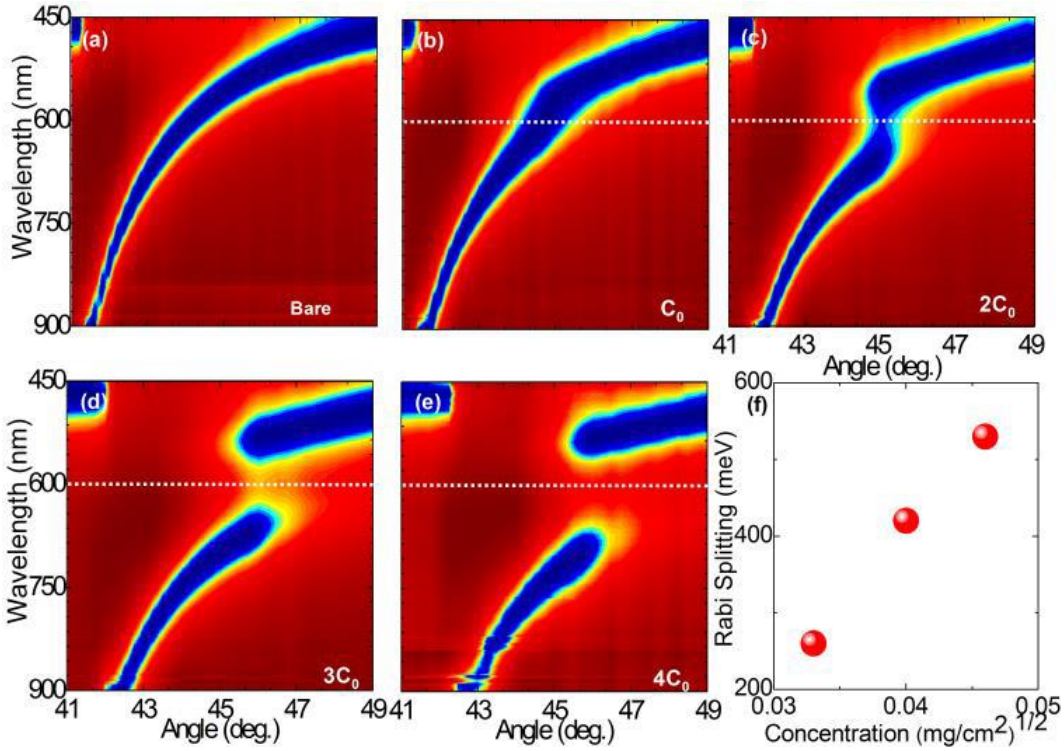
Metal nanoparçacıkların bir Lorenz osilatörü olduğu varsayılırsa güçlü eşlenme bölgesinde iki optik kipin oluştuğu görülür (P. Torma, and W. L. Barnes, Strong Coupling between Surface Plasmon Polaritons and Emitters: A Review. Rep. Prog. Phys. 78, 013901 (2015)).

$$\omega_{\pm} = \frac{\kappa}{2} + \frac{\omega_0}{2} \pm \frac{1}{2}\sqrt{A + (\kappa - \omega_0)^2}$$

Rezonans durumunda Rabi ayrışma enerjisi iki kip arasında elde edilen enerji farkıdır ve

$$\Omega = \omega_+ - \omega_- = \sqrt{A} = \sqrt{\frac{N}{V}}\frac{e}{\sqrt{\varepsilon_0 m}}$$

olarak ifade edilebilir. Bu ifade de *N*/*V* osilatörün konsantrasyonudur. Şekil 19'da görüldüğü üzere konsantrasyonun karekökü ile Rabi enerjisinin doğrusal olarak arttığı gözlemlenir.



Şekil 19: *Plazmon-plazmon eşleşmesinde Rabi enerjisinin Ag NPs konsantrasyonu ile değişimi. Konsantrasyonu bilinen Ag NPs kolloid çözeltileri 40 nm Ag-10 nm Si_3N_4 tabakası üzerine kendiliğinden yerleştirilmiştir. Ag NPs lar örneklerin üzerine yerleştirilmeden önce yüzey silane kimyasalı ile düzenlenmiştir. (a) Boş metal yüzeyinden alınan polariton dağılma grafiği. Ag NPs konsantrasyonu kontrollü bir şekilde (b) C_0=5.3x10^{-4} mg/cm^2, (c) $2C_0$, (d) $3C_0$, ve (e) $4C_0$ olduğunda elde edilen dağılma grafikleri. (f) Rabi ayrışma enerjisi nanoparçacık konsantrasyonunun karekökü ile doğrusal bir şekilde artmaktadır.*

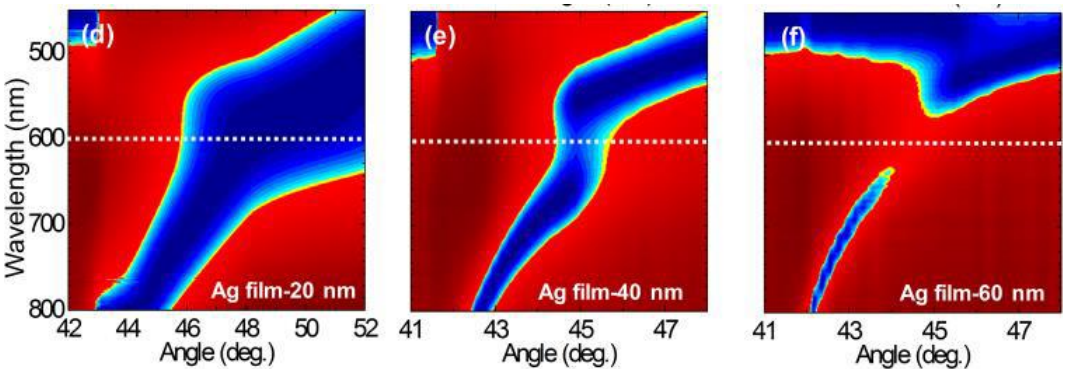
Sönümleme (damping) durumunda yeni optik kipler aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$$\omega_{\pm} = \frac{\kappa}{2} + \frac{\omega_0}{2} - \frac{i\gamma}{4} \pm \frac{1}{2}\sqrt{A + (\kappa - \omega_0 + \frac{i\gamma}{2})^2}$$

Rezonans durumunda Rabi ayrışma enerjisinin frekansı aşağıdaki gibi olur ve sönümleme ile azalır.

$$\Omega = \omega_+ - \omega_- = \sqrt{A - \frac{\gamma^2}{4}}$$

Şekil 20'de anlatıldığı gibi Rabi ayrışma enerjisi plazmon sönümlemesinin azalması ile artmaktadır. Bunun sebebi metal film kalınlığı ile plazmon kayıplarının azalması olabilir.



Şekil 20: *Plazmon-plazmon eşleşmesinde Rabi enerjisinin sönümleme ile değişimi. Üzeri homojen olarak Ag NPs ile kaplanan metal filmlerden elde edilen polariton dağılma grafikleri (d) 20 nm Ag filmi, (e) 40 nm Ag filmi, ve (f) 60 nm Ag filmi.*

1.6.5. Plekzimonların Gözlemlenmesi

Plazmon-ekziton-plazmon eşleşmesi için plekzitonik nanoparçacıklar Şekil 18a da gösterilen şematik gösterime benzer bir şekilde çalışılmıştır. Metal nanoparçacıklar yerine plekzitonik nanoparçacıklar kullanılmıştır. Daha önceki rapor dönemlerinde bahsedildiği gibi literatürde plazmon-ekziton eşlenmesi detaylı bir şekilde farklı sistemler kullanarak gösterilmiştir. Bu proje kapsamında sentezlenen plekzitonik nanoparçacıkların (metal nanopirizma-J-aggregate) literatürden farkını yukarıda bahsetmiştik. Fakat, literatürde şimdiye kadar bilim insanları plazmon-ekziton-plazmon eşleşmesini teorik ve deneysel olarak ele almamışlardır. Bunun başlıca nedenleri arasında en önemlileri:

(a) Çalışılan plazmon-ekziton sitemlerinin eşlenmemiş plazmon veya eşlenmemiş ekziton kaynaklarını barındırması.

(b) Plazmonik yapıların düşük kalite faktörüne sahip olması.

(c) Düzdün plazmon-ekziton nanoyapılarının üretilememesi. Bu proje kapsamında geliştirilen gümüş nanopirizma-J-aggregate yapıları çok hassas bir şekilde çok büyük miktarlarda üretilmesi mümkündür.

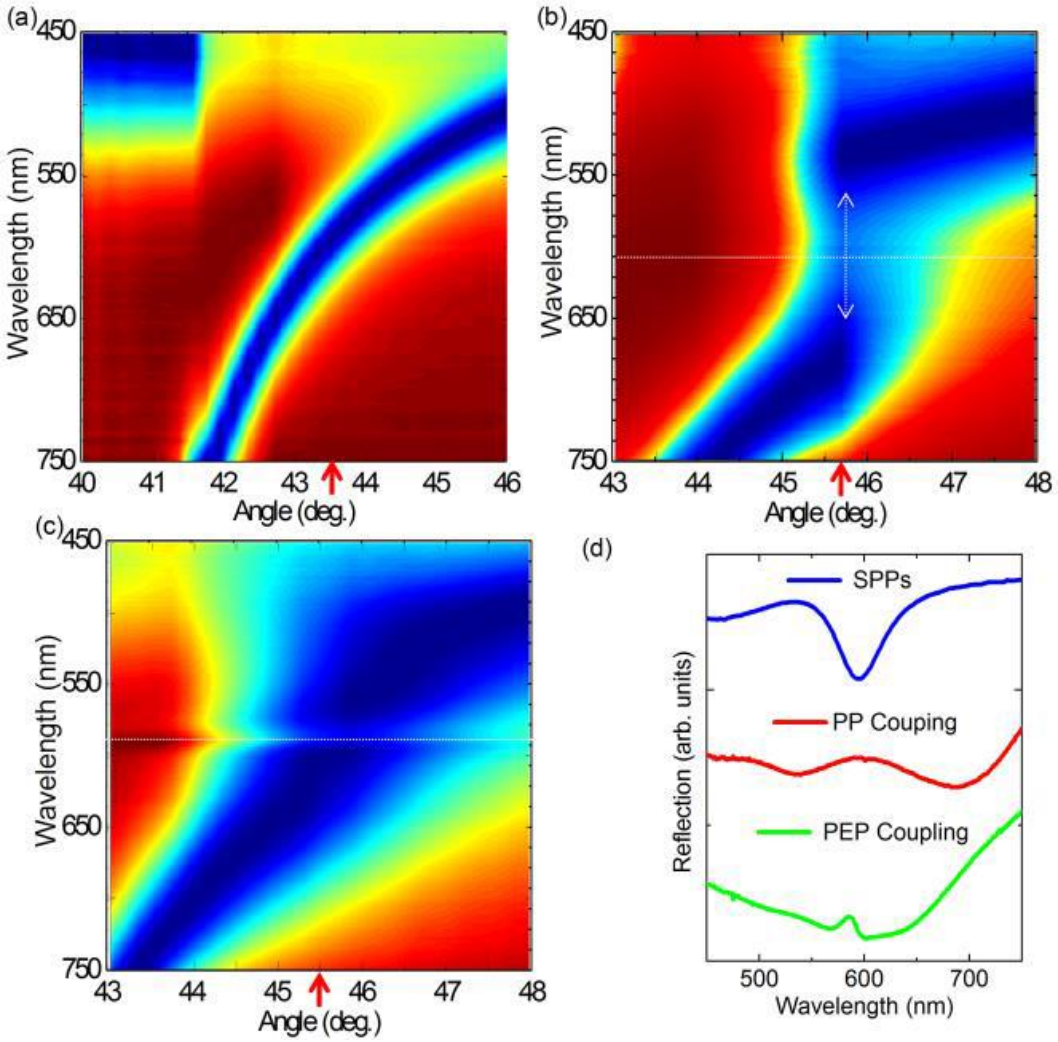
Elde edilen bilgiler plazmon-ekziton eşlenmesi temeline dayanan plazmonik fotoanahtar mekanizmasının daha iyi anlaşılmasına büyük katkı sağlamaktadır. Bu proje kapsamında yapılan çalışmalar ile PEP eşlenmeleri ile ilgili aşağıdaki çalışmalar yapılmıştır.

-Elde edilen yeni optik kipin gurup hızları hesaplanmıştır ve bu optik kipe *plexcimon* adı verilmiştir.

-Yeni optik kipin dağılma grafikleri detaylı bir şekilde çıkartılmıştır.

PEP eşlenmesi zayıf bölgede incelenmesi ile Şekil 21 de verilen dağılma grafikleri elde edildi. Bu grafiklerden anlaşılacağı üzere plazmonik ve plexcitonic

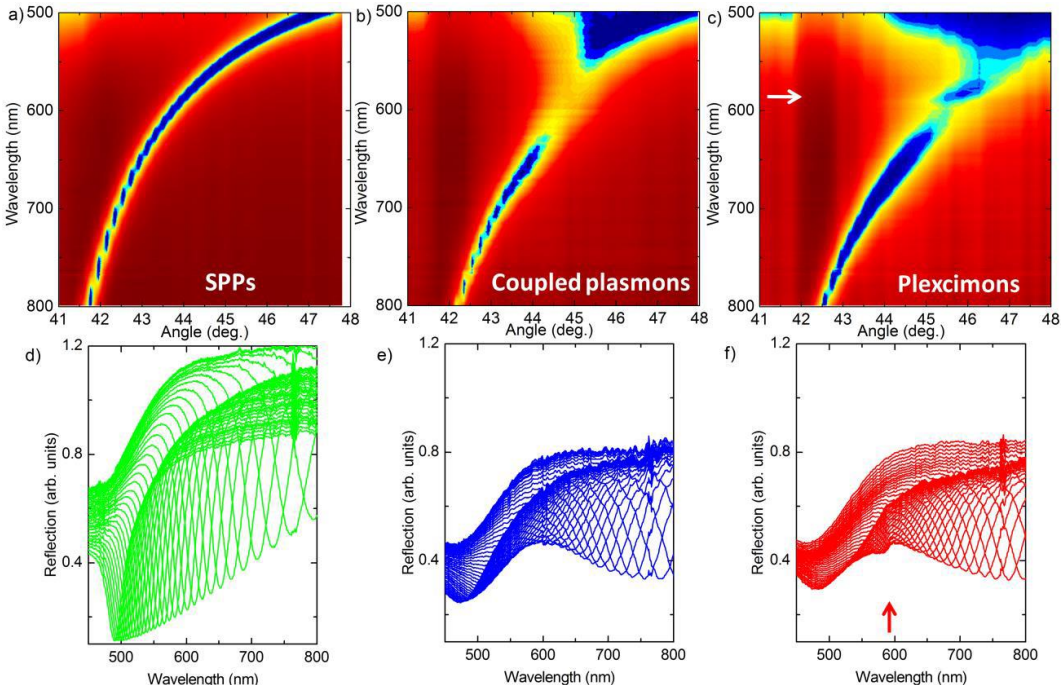
nanoparçacıklar aynı durumlarda farklı özellikler göstermektedirler. Plazmonik nanoparçacıklar altta bulunan metal tabakası ile güçlü etkileşim yaparken plexcitonic nanoparçacıklar zayıf bir etkileşim yapmaktadırlar.



Şekil 21: *Plazmon-ekziton-plazmon eşleşmesi (zayıf etkileşim bölgesi). (a) 40 nm kalınlığında bir gümüş filmi üzerine yaklaşık olarak 10 nm dielektrik filmi kaplanmıştır. Elde edilen plazmon dağılma grafiği verilmiştir. (b) Bu film üzerine metal nanopirizma kaplanması sonucu elde edilen dağılma grafiği. Plazmon-plazmon yarılması gözlenmektedir. (c) Dielektrik filmi üzerine plekzitonik nanoparçacıklar kaplandıktan sonra elde edilen dağılma grafiği. Plekzitonik bantlar güçlendirilmiş olup etkileşimin bu bölgede zayıf PEP etkileşim bölgesinde olduğu açıktır. (d) Yansıma grafikleri dağılma grafiklerinde kırmızı okla belirlenen bölgelerden alınmıştır.*

Zayıf etkileşim gösteren plexcitonik nanoparçacıkları güçlü etkileşim bölgesine çekmek için altta bulunan metal tabakasının kalınlığı arttırıldı, Şekil 22.(Balci, Kocabas et al. 2012) Bu durumda elde edilen dağılma grafiklerinden anlaşıldığı

gibi plekzitonik nanoparçacıkların olduğu örnekte yeni bir optik kip elde dildi ve buna literatürde ilk defa plekzimon (*plexcimon)* kipi adı verildi, Şekil 22c.



Şekil 22: *PEP etkileşimi (kuvvetli etkileşim bölgesi). (a) 60 nm kalınlığında bir gümüş filmi üzerine yaklaşık olarak 10 nm dielektrik filmi kaplanmıştır. Plazmon dağılma grafiğinde plazmon kipinin kalite faktörü arttırılmıştır. (b) Metal nanopirizmalar kaplandıktan sonra elde edilen dağılma grafiklerinden anlaşıldığı üzere plazmon-plazmon yarılma enerjisi 700 meV civarına kadar çekilmiştir. (c) Plekzionik nanoparçacıkları konmuş örneklerden edilen dağılma grafiklerinde yeni bir optik kip ortaya çıkmıştır. Bu kipe literatürde ilk defa plexcimon kipi adını verdik. Sırasıyla (a), (b), ve (c) de verilen ölçümlerin işlenmemiş halleri (d), (e), ve (f) de verilmiştir.*

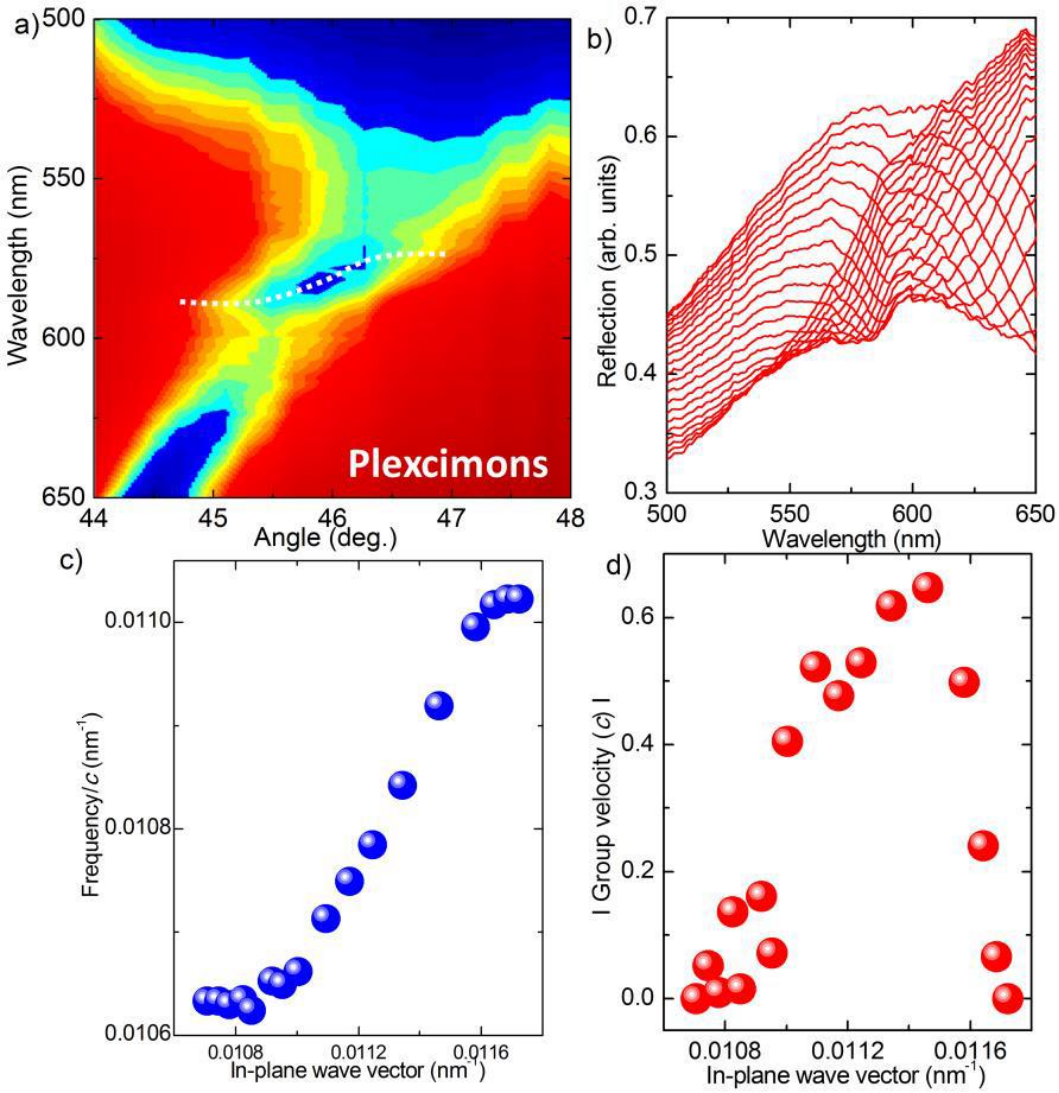
Plekzimon kipini daha iyi anlamak için bu kipin gurup hızları detaylı bir şekilde incelendi, Şekil 23. Yeni optik bandın şekli orada bir dalga klavuzu kipinin olabileceği izlenimi verdi. Bu bandın modellemesinin daha önceden bilinen coupled resonator optical waveguiding (CROW) gibi olabileceğini anladık (A. Yariv, et. Al., Coupled-Resonator Optical Waveguides: A proposal and Analysis. Opt. Lett. 24, 711 (1999).(Yariv, Xu et al. 1999, Bayindir, Temelkuran et al. 2000) Bu yeni kip aşağıdaki denklemle ifade edilebilir

$$\omega(k) = \Omega[1 + \kappa\cos(kD)$$

Burada sırasıyla *D*, *Ω*, ve *κ* plexcitonic nanoparçacıklar arası mesafeyi, nanoparçacıkların tek başına olan frekansını, ve eşlenme katsayısını ifade eder. Yeni kipin gurup hızı *vg = dω/dk* formülünden hesaplanarak aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

$V_g = -\Omega DK\sin(kD)$

Şekil 23c de verilen sinüs fonksiyonu görünümlü gurup hızları hesaplamaları burada verilen formülü doğrulamaktadır. Bu hesaplamanın başka bir sonucu da gurup hızının birçok parametreye bağlı olduğudur. Örneğin yüzeyde bulunan nanoparçacık miktarı arttıkça gurup hızı da artmaktadır.



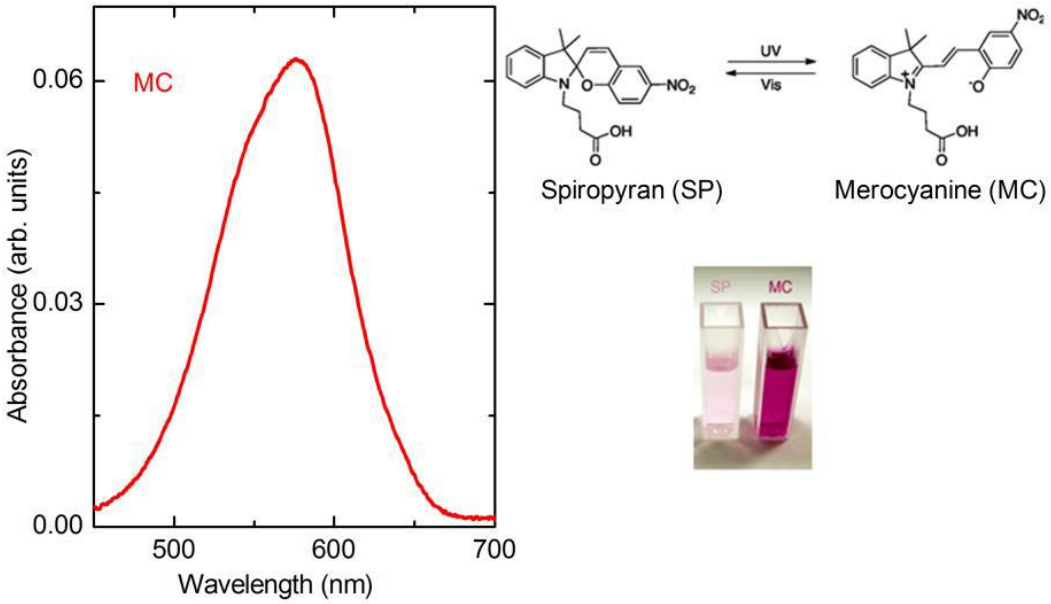
Şekil 23: *Plekzimon gurup hızları. (a) Plekzimon ların dağılma grafikleri. (b) elde edilen deneysel ölçümlerin işlenmemiş hali. (c) Momentum ve frekansa çevrilmiş dağılma grafiği. (d) Bir önceki verilen dağılma grafiğinin türevinin alınması ile elde edilen plekzimon ların gurup hızlarını gösteren grafik.*

1.6.6. Aktif Plekzitonik ve Plazmonik Nanoparçacıklar: Plazmonik Fotoanahtarın Gözlemlenmesi

Projenin bu basamağında plazmonik ve plekzitonik fotoanahtarlardan bahsedilmektedir. Burada yapılan çalışmalar fotokromik bir boya olan spiropyran ile başlatılmıştır, Şekil 24. Spiropyran boyalarının diğer fotokromik malzemelere

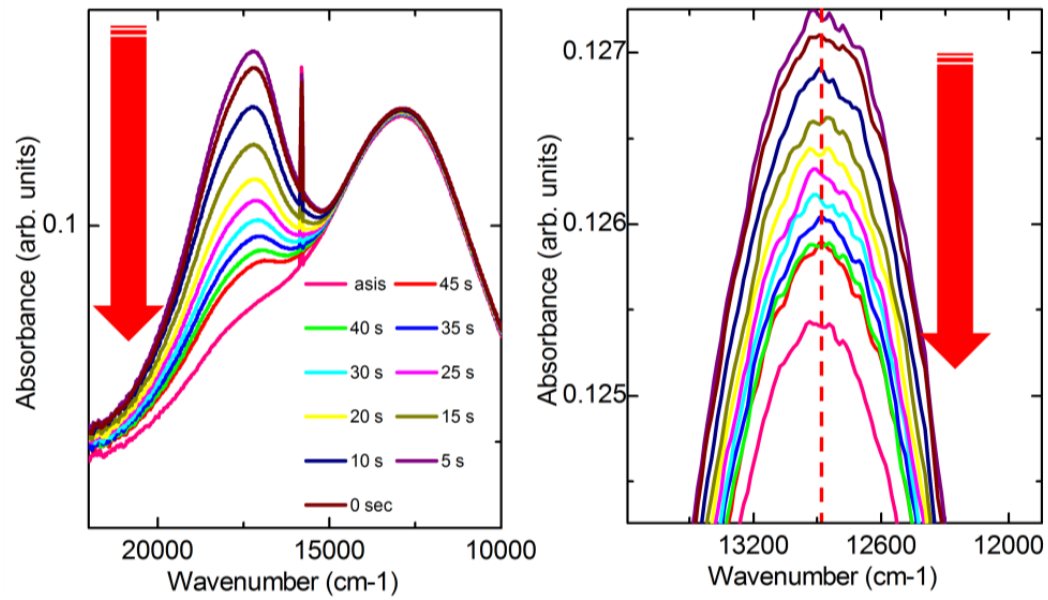
göre ucuz ve kolayca işlenebilmesinden dolayı projenin bu basamağında kullanılmıştır.(Klajn 2014)

Spiropyran moleküllerinin fotokromik özellik gösterdiği uzun süredir bilinen bir konudur.(Klajn 2014) Bu proje kapsamında yapılması tasarlanan plazmonik fotoanahtar çalışmalarının temeli bu boyalarla yapılan çalışmalar ile kurulmuştur. Dronpa proteinlerinin sentezi çok pahalı olduğu için plazmonik fotoanahtarın ilk çalışmaları bu boyalarla yapılmıştır.



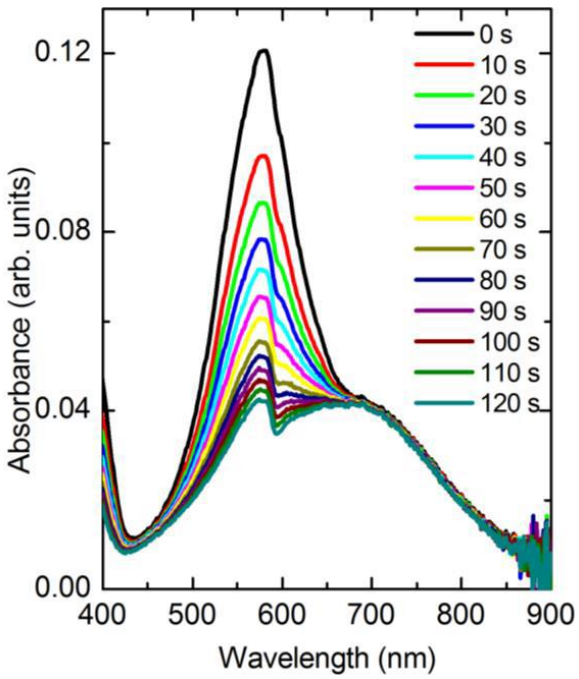
Şekil 24: Fotoanahtar: *Spiropyran. Renksiz olan spiropyran molekülleri UV ışığı altında pembe renkli olan merocyanine dönmektedir. Merocyanine formu yaklaşık olarak 550 nm civarında geniş bir emilme bandı vardır. Beyaz ışıkla tekrar geri dönüm yapmak mümkündür dolayısı ile SP-MC sistemi tersinirdir (reversible). Yapılması planlanan birçok deneyin alt yapısı bu boyalarla yapılmıştır.*

Cam yüzeylere homojen olarak kaplanmış Ag NPs lar üzerine inceltilmiş PMMA polimeri içerisinde çözünmüş spiropyran çözeltileri döndürülerek kaplanmıştır ve ince tabakalar (30 nm) elde edilmiştir. İlk olarak J-aggregate olmayan Ag NPs lar ile spiropyran fotokromik boyalarının davranışını anlamaya çalıştık. Oda sıcaklığında kurutulan örnekler beyaz ışık ve UV ışığı demetlerine maruz bırakılmışlardır. Yaklaşık olarak birkaç dakika içerisinde renkli ve renksiz durumlara tersinir bir şekilde dönmek mümkündür, Şekil 25. Buradan anlaşılacağı üzere renkli duruma geçen Spiropyran molekülleri plazmon rezonansının olduğu bölgede plazmonik kayıpları arttırmakta olup plazmonik sistemin kayıplarını arttırmaktadır.



Şekil 25: Plazmonik fotoanahtar: *Spiropyran-Ag NPs fotoanahtar sistemi. J-aggregate boyası içermeyen (bare) Ag NPs lar cam yüzeylere kaplanmıştır. Bu nanoparçacıklar üzeri yaklaşık olarak 30 nm kalınlığında spiropyran moleküllerini içeren ince PMMA tabakası ile kaplanmıştır. Plazmonik fotoanahtar kırmızı ok işareti yönünde belli aralıklarla beyaz ışığa maruz bırakılmıştır. Örnek beyaz ışıktan önce birkaç dakika süresince UV ışığına maruz bırakılmıştır.*

Yukarıda J-aggregate molekülleri olmadan yapılan deneyler Spiropyran fotokromik boyasının plazmonik sisteme yapmış olduğu etkiyi anlamak içindir. J-aggregate kaplanmış Ag NPs lar ile yapılan deneyler sonucu plekzitonik nanoparçacıklar ile Spiropyran moleküllerinin etkileşimi detaylı bir şekilde çalışılmıştır, Şekil 26. Ortamın plazmonik kayıpları arttırıldığında (MC durumu) plazmon-ekziton eşleşmesi zayıflamıştır. Bu zayıflama Rabi ayrışma enerjisinde azalmaya sebeb olmuştur.



Şekil 26: Plekzitonik fotoanahtar: *Spiropiran-plekzitonik fotoanahtar sistemi. J-aggregate boyası kaplanmış Ag NPs lar (plekzitonik nanoparçacıklar) cam yüzeylere kaplanmıştır. Bu nanoparçacıkların üzeri yaklaşık olarak 30 nm kalınlığında spiropyran moleküllerini içeren ince PMMA tabakası ile kaplanmıştır. Plekzitonik fotoanahtar kırmızı ok işareti yönünde belli aralıklarla beyaz ışığa maruz bırakılmıştır. Örnek olarak, beyaz ışıktan önce birkaç dakika süresince UV ışığına maruz bırakılmıştır.*

2. Sonuç ve Tartışma

Bu proje kapsamında yapılan çalışmalarda plazmonik sistemler ile ekzitonik sistemler bir araya getirilmiştir ve plazmon-ekziton eşlenmesi temeline dayanan plazmonik fotoanahtarlar yapılması hedeflenmiştir. Projenin birinci basamağını plazmonik yapıların üretilmesi oluşturur. Bu doğrultuda gümüş nanopirizmalar kimyasal olarak sentezlenmiştir. Gümüş nanopirizmaların benzeri plazmonik sistemlerden en büyük farklı özelliği görünür ve yakın kızıl ötesi bölgelerde plazmon freakansının kolayca ayarlanabilmesidir. Projenin ikinci basamağında gümüş nanopirizma yapıları ekzitonik kaynaklar ile birleştirlmiştir. Bu amaç için j-aggregate özelliği gösteren organik boyalar kullanılmıştır. J-aggregate özelliği gösteren boyalar bu özelliklerini belli bir derişimin üzerine çıkıldığı zaman gösterirler. Düşük derişimde bu boyalar geniş bir emilme spektrumu gösterirlerken yüksek derişimde dar bir emilme spektrumu gösterirler. Plazmonik sistemler ile ekzitonik sistemler güçlü etkileşim bölgesinde plekzitonik hibrit yapıları oluşturur. Hibrit yapıyı oluşturan plazmon kaynağı metal iken ekziton kaynağı organiktir. Oluşan hibrit sistemin etkileşim şiddeti ölçülen Rabi ayrışma

enerjisi ile belirlenir. Su içerisinde sentezlenen plekzitonik kolloidler 400 meV civarında Rabi ayrışma enerjisine sahip olup bir çok optik uygulamalar için umut vaad etmektedir. Projenin başka bir basamağı ise elde edilen plekzitonik nanoparçacıkların düz metal yüzeylerle etkileşimini anlamaktır. Düz metal yüzeylerde bulunan plazmonlar ile plekzitonik nanoparçacıklarda gözlemlenen plazmon-ekziton hibrit durumu eşlenmiştir. Bu amaç için plekzitonik nanoparçacıklar arada belli bir uzaklık olacak şekilde metal yüzeylere yerleştirilmişlerdir. Bu durumda bir pirizma yardımı ile düz metal yüzeylerde bulunan plazmonlar uyarılmıştır. Uyarılan plazmonlar ile metal yüzeye belli bir uzaklık mesafesinde bulunan plekzitonlar etkileşime girmişlerdir. Ortaya yeni bir optik kip çıkmıştır ve bu yeni optik duruma plekzimon adı verilmiştir. Üçlü bir sitemden oluşan hibrit yapı bir çok açıdan çok önemlidir ve bu doğrultuda yeni projelere kapı açılmıştır. İleride yapacağımız çalışmalar bu doğrultuda olacak ve hibrit plazmonik sistemlerin oluşturulması ve geliştirilmesi üzerine olacaktır. Plazmon-ekziton çalışmasına benzer bir şekilde bu proje kapsamında aynı şekilde plazmon-plazmon eşleşmesi de çalışılmıştır. Güçlü etkileşim bölgesinde düz metal yüzeylerde gözlemlenen ilerleyen plazmonlar ile metal nanoparçacıklarda gözlemlenen yerleşik plazmonlar etkileştirilmiştir. Gözlemlenen Rabi ayrışma enerjisi yaklaşık olarak 500 meV dan daha fazladır ve bir çok optik ve spektroskobi uygulamaları için ilgi çekmektedir. Projenin en son basamağı elde edilen plazmonik ve plekzitonik sistemleri kullanarak plazmon-ekziton eşlenmesine dayalı fotoananhtarların yapılmasıdır, Şekil 25 ve Şekil 26. Bu amaca ulaşmak için Dronpa proteinleri sentezlenmiştir. Fakat piyasada bulunan ve daha ucuz olan spiropyran fotokromik molekülleri dronpa proteinlerine tercih edilmiştir. Yapılan çalışmalar sonucu plazmonik fotoanahtar çalıştırılmıştır. Yaklaşık olarak 120 saniyede fotoanahtar tamamen kapatılıp açılabilmektedir. Elde edilen plazmonik fotoanahtarın farklı uygulamaları araştırılmaktadır. Bu uygulamalar biyosensör, spektroskobi ve nanophotonik uygulamalar olabilir. Bu proje kapsamında plazmonik fotoanahtar gösteriminden sonra bir basamak daha ileri gidilmiştir ve **plekzitonik fotoanahtar** gösterilmiştir, Şekil 26. Bu sonuçlar bir uluslararası yayın olarak hazırlanmaktadır. Özellikle plekzitonik fotoanahtarın ilgi çekeceğini düşünmekteyiz. Plazmonik fotoanahtarların literatürde benzerleri bulunurken plekzitonik fotoanahtarların benzeri şu anda literatürde yoktur.

3. Kaynaklarlar

Aherne, D., D. M. Ledwith, M. Gara and J. M. Kelly (2008). "Optical properties and growth aspects of silver nanoprisms produced by a highly reproducible and rapid synthesis at room temperature." Advanced Functional Materials **18**(14): 2005-2016.

Ando, R., H. Mizuno and A. Miyawaki (2004). "Regulated fast nucleocytoplasmic shuttling observed by reversible protein highlighting." Science **306**(5700): 1370-1373.

Balci, S. (2013). "Ultrastrong plasmon-exciton coupling in metal nanoprisms with J-aggregates." Optics Letters **38**(21): 4498-4501.

Balci, S., E. Karademir and C. Kocabas (2015). "Strong coupling between localized and propagating plasmon polaritons." Optics Letters **40**(13): 3177-3180.

Balci, S., E. Karademir, C. Kocabas and A. Aydinli (2014). "Absorption enhancement of molecules in the weak plasmon-exciton coupling regime." Optics Letters **39**(17): 4994-4997.

Balci, S., A. Kocabas, C. Kocabas and A. Aydinli (2010). "Slowing surface plasmon polaritons on plasmonic coupled cavities by tuning grating grooves." Applied Physics Letters **97**(13).

Balci, S. and C. Kocabas (2015). "Ultra hybrid plasmonics: strong coupling of plexcitons with plasmon polaritons." Optics Letters **40**(14): 3424-3427.

Balci, S., C. Kocabas, S. Ates, E. Karademir, O. Salihoglu and A. Aydinli (2012). "Tuning surface plasmon-exciton coupling via thickness dependent plasmon damping." Physical Review B **86**(23).

Balci, S., C. Kocabas, B. Kucukoz, A. Karatay, E. Akhuseyin, H. G. Yaglioglu and A. Elmali (2014). "Probing ultrafast energy transfer between excitons and plasmons in the ultrastrong coupling regime." Applied Physics Letters **105**(5).

Barnes, W. L., A. Dereux and T. W. Ebbesen (2003). "Surface plasmon subwavelength optics." Nature **424**(6950): 824-830.

Bayindir, M., B. Temelkuran and E. Ozbay (2000). "Tight-binding description of the coupled defect modes in three-dimensional photonic crystals." Physical Review Letters **84**(10): 2140-2143.

Bellessa, J., C. Bonnand, J. C. Plenet and J. Mugnier (2004). "Strong coupling between surface plasmons and excitons in an organic semiconductor." Physical Review Letters **93**(3).

Berera, R., R. van Grondelle and J. T. M. Kennis (2009). "Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems." Photosynthesis Research **101**(2-3): 105-118.

DeLacy, B. G., O. D. Miller, C. W. Hsu, Z. Zander, S. Lacey, R. Yagloski, A. W. Fountain, E. Valdes, E. Anquillare, M. Soljacic, S. G. Johnson and J. D. Joannopoulos (2015). "Coherent Plasmon-Exciton Coupling in Silver Platelet-J-aggregate Nanocomposites." Nano Letters **15**(4): 2588-2593.

Fofang, N. T., T. H. Park, O. Neumann, N. A. Mirin, P. Nordlander and N. J. Halas (2008). "Plexcitonic Nanoparticles: Plasmon-Exciton Coupling in Nanoshell-J-Aggregate Complexes." Nano Letters **8**(10): 3481-3487.

Klajn, R. (2014). "Spiropyran-based dynamic materials." Chemical Society Reviews **43**(1): 148-184.

Kleppner, D. (1981). "Inhibited Spontaneous Emission." Physical Review Letters **47**(4): 233-236.

MacDonald, K. F., Z. L. Samson, M. I. Stockman and N. I. Zheludev (2009). "Ultrafast active plasmonics." Nature Photonics **3**(1): 55-58.

Manjavacas, A., F. J. G. de Abajo and P. Nordlander (2011). "Quantum Plexcitonics: Strongly Interacting Plasmons and Excitons." Nano Letters **11**(6): 2318-2323.

Metraux, G. S. and C. A. Mirkin (2005). "Rapid thermal synthesis of silver nanoprisms with chemically tailorable thickness." Advanced Materials **17**(4): 412-+.
Pastoriza-Santos, I. and L. M. Liz-Marzan (2008). "Colloidal silver nanoplates. State of the art and future challenges." Journal of Materials Chemistry **18**(15): 1724-1737.
Raether, H. (1988). "Surface-Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings." Springer Tracts in Modern Physics **111**: 1-133.
Saikin, S. K., A. Eisfeld, S. Valleau and A. Aspuru-Guzik (2013). "Photonics meets excitonics: natural and artificial molecular aggregates." Nanophotonics **2**(1): 21-38.
Torma, P. and W. L. Barnes (2015). "Strong coupling between surface plasmon polaritons and emitters: a review." Reports on Progress in Physics **78**(1).
Vasa, P., W. Wang, R. Pomraenke, M. Lammers, M. Maiuri, C. Manzoni, G. Cerullo and C. Lienau (2013). "Real-time observation of ultrafast Rabi oscillations between excitons and plasmons in metal nanostructures with J-aggregates." Nature Photonics **7**(2): 128-132.
Xia, Y. N., Y. J. Xiong, B. Lim and S. E. Skrabalak (2009). "Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics?" Angewandte Chemie-International Edition **48**(1): 60-103.
Yariv, A., Y. Xu, R. K. Lee and A. Scherer (1999). "Coupled-resonator optical waveguide: a proposal and analysis." Optics Letters **24**(11): 711-713.
Zengin, G., M. Wersall, S. Nilsson, T. J. Antosiewicz, M. Kall and T. Shegai (2015). "Realizing Strong Light-Matter Interactions between Single-Nanoparticle Plasmons and Molecular Excitons at Ambient Conditions." Physical Review Letters **114**(15).

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. SİNAN BALCI
Proje No:	112T091
Proje Başlığı:	Plazmonik Fotoanahtar
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	COŞKUN KOCABAŞ
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	TÜRK HAVA KURUMU Ü. HAVACILIK VE UZAY BİLİMLERİ F. UZAY MÜHENDİSLİĞİ B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/12/2012 - 01/12/2015
Onaylanan Bütçe:	499150.0
Harcanan Bütçe:	243636.93
Öz:	Bu proje kampamında plazmonik özellik gösteren metalik nanoparçacıklar ve ekzitonik özellik gösteren boyaların birleştirilmesi ile metal-organik hibrit nanoyapıda gözlemlenen plazmon-ekziton eşlenmesinin incelenmesi ve dolayısı ile buna bağlı bir optik fotoanahtar yapılması önerilmiştir.
Anahtar Kelimeler:	Yüzey plazmon polariton, ekziton, plekziton
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır
Projeden Yapılan Yayınlar:	1- Ultrastrong plasmon-exciton coupling in metal nanoprisms with J-aggregates (Makale - Diğer Hakemli Makale),

TÜBİTAK