



**KİL/PYRONİN B KOMPOZİTLERİNİN
HAZIRLANMASI: FOTOFİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Mohammad Reza ROSTAMI

**Doktora Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalı
Prof. Dr. Yavuz ONGANER
2017
Her Hakkı Saklıdır**

**ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

DOKTORA TEZİ

**KİL/PYRONİN B KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI:
FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Mohammad Reza ROSTAMI

**KİMYA ANABİLİM DALI
Fizikokimya Bilim Dalı**

**ERZURUM
2017**

Her hakkı saklıdır



T.C.
ATATÜRK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



TEZ ONAY FORMU

**KİL/PYRONİN B KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI: FOTOFİZİKSEL
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Prof. Dr. Yavuz ONGANER danışmanlığında, Mohammad Reza ROSTAMI tarafından hazırlanan bu çalışma 27./07/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Kimya Ana Bilim Dalı – Fiziko Kimya Bilim Dalı’nda Doktora tezi olarak **oybirliği/oy çokluğu (.../...)** ile kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Yavuz ONGANER

İmza :

Üye : Prof. Dr.Şakir AYDOĞAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Murat ALANYALIOĞLU

İmza :

Üye : Prof. Dr. Songül DUMAN

İmza :

Üye : Doç. Dr. Mahmut TOPRAK

İmza :

Yukarıdaki sonuç;
Enstitü Yönetim Kurulu 10 / 08 2017. Tarih ve 32./31. nolu kararı ile onaylanmıştır.

Prof. Dr. Cavit KAZAZ
Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaklardan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Doktora Tezi

KİL/PYRONİN B KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI: FOTOFİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Mohammad Reza ROSTAMI

Atatürk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı
Fizikokimya Bilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Yavuz ONGANER

Çalışmamızın amacı, Pyronin B (PyB) boyar maddesinin düşük konsantrasyonlarda (10^{-6} M- 10^{-5} M) kil ile etkileşimi sonucunda meydana gelen moleküler agregasyonu incelemektir. Bu amaçla, farklı boyar madde konsantrasyonlarında, farklı bekleme sürelerinde ve farklı pH'larda absorpsiyon ve emisyon spektrumları alındı. Ayrıca tüm numuneler için floresans yaşam ömür ölçümleri de yapıldı. Kil olarak kullanılan bentonit ile PyB bileşiğinin etkileşimi hem sıvı ortamda hem de ince filmlerde spektroskopik tekniklerle incelendi. Bu etkileşim neticesinde H-agregat oluştuğu gözlemlendi ve agregatın fotofiziksel karakterizasyonu gerçekleştirildi. Kil/PyB kompozit yapı, absorpsiyon, floresans, zamana bağlı floresans, XRD ve FTIR yöntemleriyle incelendi. O kompozitin morfolojik değişikliği SEM tekniği ile karakterize edildi. Kil/PyB etkileşimi zamana göre ve farklı pH'larda incelendi ve agregasyon olayı için en uygun pH bulundu. Kil/PyB ince filmi yapıldı ve özellikleri yukarıdaki yöntemlerle incelendi. Yapılan ince filmlerin farklı çözücüler ile etkileşimi incelendi ve bazıları için agregat pikinin şiddetinin değiştiği gözlemlendi. PyB'nin kil mineralleri tarafından adsorpsiyonu, temas süresi ve başlangıç adsorbat konsantrasyonuna bağlı olarak incelendi. Adsorpsiyon prosesinin izotermi Freundlich modeliyle uyumlu olup, lineer regresyon korelasyon katsayısı 0,990 olarak bulundu. PyB'nin kil tarafından adsorpsiyonu yalancı ikinci dereceden kinetiğe uygunluk gösterdiği belirlendi.

2017, 129 sayfa

Anahtar Kelimeler: Kil, Pyronin B (PyB), H-agregasyon, Kil/PyB kompoziti, Adsorpsiyon.

ABSTRACT

Ph. D Thesis

PREPARATION OF CLAY/PYRONIN B COMPOSITES: STUDY OF PHOTOPHYSICAL PROPERTIES

Mohammad Reza ROSTAMI

Atatürk University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry
Division of Physical Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Yavuz ONGANER

The aim of this study was to investigate the aggregation produced from interactions between the Pyronin B (Py B) dye compound, in low concentrations, and bentonite clay particles. For this purpose, UV-Vis absorption, steady-state fluorescence and time resolved fluorescence spectra were taken in different conditions such as different pH, concentrations and waiting times. Beside all of these, fluorescence lifetimes of related to all samples were determined. In this study, interactions between PyB and clay minerals were studied in liquid solutions and thin films by using spectroscopic techniques. H-aggregate has been observed from these interactions and the photophysical properties of H-aggregate were investigated. The Clay/PyB composite structure has been studied by UV-Vis absorption, steady-state fluorescence, time-resolved fluorescence, XRD and FTIR techniques. Morphology of composite was studied with SEM technique. Interaction between clay and Py B was studied in different times and pH and the best pH for aggregation was found. Thin film of Clay/PyB composite was produced and characteristics of thin film were studied with above mentioned manners. Interactions between thin films and different solvents with different polarity so the intensity of aggregation peak changes were followed. The adsorption process of PyB by clay minerals was examined depending on contact time and initial asorbate concentration. An adsorption isotherm was good-fitted by the Freundlich model with a linear regression correlation value of 0.990. The adsorption of PyB by clay was in agreement with pseudo second-order kinetics.

2017, 129 pages

Keywords: Clay, Pyronin B, H-aggregation, Clay/Pyronin B composite, adsorption

TEŞEKKÜR

Kendi topraklarında bizim gibi yabancılara eğitim imkânı verdiği için Türkiye Cumhuriyeti Devletine ve misafirperver Türk Milletine çok teşekkür ederim.

Bu çalışma kapsamındaki deneyler, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Fizikokimya Anabilim Dalı Laboratuvarlarında yürütülmüştür. Bu bağlamda, Fen Bilimleri Enstitüsü Başkanlığı'na ve Fizikokimya Anabilim Dalı Öğretim Üyesi ve danışmanım Sayın Prof. Dr. Yavuz ONGANER'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Hocam akademik hayatı boyunca tam teşekküllü araştırma laboratuvarlar kurmuş olup bizde bu imkanlardan yeterince istifade ettik. Bir ömür boyu zahmeti kaç kelimeyle söylemek çok zor. Çok saygılar.

Çalışmam süresince her türlü yardım ve desteğini esirgemeyen Kimya Bölüm Başkanlığına çok teşekkür ederim.

Her zaman ve her konuda bana yardımcı olan çok değerli laboratuvar arkadaşlarımdan başta Sayın Yrd. Doç. Dr. Ebru BOZKURT, Sayın Dr. Tuğba BAYRAKTUTAN, Sayın Yrd. Doç. Dr. Bahri GÜR ve diğer grup arkadaşlarıma şükranlarımı sunarım.

Atam Hac Davud ROSTAMI, emekli öğretmen, benim bilim dalında çalışmamı çok severdi ve beni teşvik ederdi. Çok saygılar sunarım. Maalesef ömrü bu tez süresinin sonuna kadar yetmedi.

Eşim Azize HASSANPOR ve kızım Kimya ROSTAMI'ye bu tez çalışması süresince destekleri, teşvikleri ve tahammüllerinden dolayı çok teşekkür ederim.

Mohammad Reza ROSTAMI

Temmuz, 2017

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiv
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Kil Mineralleri ve Genel Özellikleri	1
1.1.1. Asitlerle aktifleştirme	2
1.1.2. Bazlarla aktifleştirme	3
1.1.3. İyon değişme kapasitesini ölçme.....	3
1.1.4. Kil minerallerin çeşitleri.....	4
1.2. Pyronin B.....	5
1.2.1. Pyronin B bileşiği.....	5
1.3. Boyar Madde Agregatları	7
1.3.1. Çözelti içerisinde farklı etkileşimler.....	7
1.3.2. Agregasyon.....	8
1.3.2.a. Dimer oluşumunun denge sabiti (K_D).....	9
1.3.2.b. Moleküler Eksiton teorisi	9
1.3.2.c. H-agregatlar	14
1.3.2.d. J-agregatlar	16
1.4. Boyar Madde–Kil Bileşikleri (Kompozitleri)	16
1.4.1. Boyar madde–kil bileşiklerin (kompozitlerin) önemi	16
1.4.2. İnce filmler ve üretim teknikleri.....	17
1.4.2.a. Sol-Jel yöntemi	18
1.4.2.b. Döndürme ile kaplama yöntemi (Spin coating)	20
1.5. Işık-madde etkileşimi	25
1.5.1. Işık özellikleri.....	25
1.5.2. Perrin-Jablonski diyagramı.....	26

1.5.3. Sonlandırıcı proseslerin hız sabitleri	29
1.5.4. Floresans kuantum verimi (Φ_f).....	33
1.6. Adsorpsiyon İzotermi.....	34
1.7. Adsorpsiyon Kinetiği	36
1.7.1. Yalancı I. derece modeli.....	36
1.7.2. Yalancı II. derece modeli	37
2. KAYNAK ÖZETLERİ	38
3. MATERYAL ve METOD.....	52
3.1. Materyaller	52
3.2. Cihazlar	52
3.3. UV-Vis. Adsorpsiyon, Floresans, Floresans ömürlerin (<i>lifetime</i>) Belirlenmesi, XRD ve SEM ve FTIR Tekniklerin İzahı	62
3.3.1. UV-Vis. adsorpsiyon spektroskopisi	62
3.3.2. Floresans spektroskopisi.....	64
3.3.3. Floresans ömürlerin (<i>lifetime</i>) belirlenmesi	66
3.3.4. Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi	67
3.3.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	69
3.3.6. X-Işınlari kırınımı (XRD)	70
3.4. Kullanılan Programlar	72
3.5. Deneyler	72
3.5.1. PyB çözeltisi hazırlama	72
3.5.2. Sülfö kromik asit çözeltisinin (cam temizleyeci) hazırlanması:	73
3.5.3. Adsorpsiyon spektrumlarının alınması.....	73
3.5.4. Floresans spektrumlarının alınması.....	73
3.5.5. XRD ve SEM ve FTIR spektrumları alınması	74
3.5.6. Farklı pH'larda deneylerin yapılması.....	75
3.5.7. Kil/PyB kompozitinin spin-coating yöntemiyle film yapımı ve özelliklerinin incelenmesi	75
3.5.8. Kil/PyB etkileşimine ait adsorpsiyon izotermi ve kinetik inceleme	76
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	77
4.1. Kil/PyB Kompozitinin FTIR, SEM ve XRD ile İncelenmesi	77
4.2. Kil/PyB Kompozitinin Fotofiziksel Özellikleri	88

4.2.1. Konsantrasyon ve zaman etkisi	88
4.2.2. pH'nın etkisi	102
4.3. İnce Filmlerin Oluşturulması ve Özelliklerinin İncelenmesi	109
4.4. Uygulamalar	112
4.4.1. İnce filmler üzerine çözücü etkisinin incelenmesi	112
4.4.2. PyB ve bentonit etkileşimine ait adsorpsiyon verileri	117
5. SONUÇ	122
KAYNAKLAR	125
ÖZGEÇMİŞ	130

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

ψ	Dalga fonksiyonu
ε	Eksiton bandlarında Enerji farkı gösterimi
E	Enerji
H	Hamiltonian operatörü
M_u	Monomerin geçiş dipol moment
r	Pozisyon vektörü
τ_s	Floresans ömür (lifetime)
k_r^s	Floresans prosesin hız sabiti $S_1 \rightarrow S_0 + hv$.
k_r^T	Fosforesans prosesin hız sabiti $T_1 \rightarrow S_0 + hv'$
k_{nr}^s	İşmasız deaktivasyon hız sabiti $S_1 \rightarrow S_0 + Is$
k_{nr}^T	İşmasız deaktivasyon prosesin hız sabiti $T_1 \rightarrow S_0 + Is$
k_{ic}^s	İç dönüşüm prosesin hız sabiti $S_1 \rightarrow S_0 + Is$.
k_{isc}	Sistemler arası geçiş hız sabiti $S_1 \rightarrow T_1$
[A]	Çözünenin konsantrasyonu
Ce	Adsorpsiyon sonucu çözeltide kalan maddenin dengedeki konsantrasyonu (mg/L),
CEC	Katyon değişim kapasitesi
Dr	Referansın düzeltilmiş floresans spektrumu altında kalan alan
Ds	Numunenin düzeltilmiş floresans spektrumu altında kalan alan
IR	Infrared veya kızıl ötesi
k_1	Yalancı I. derece hız sabiti (dak ⁻¹)
k_2	Yalancı II. derece hız sabiti (g/mg.dak)
K_D	Monomer-dimer denge sabiti
K_f	Deneyssel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi,
K_L	Adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg),
nm	Nanometre
NMR	Nükleer manyetik rezonans

ODr	Referansın uyarılma dalga boyunda ölçülen optik yoğunluğu
ODs	Numunenin uyarılma dalga boyunda ölçülen optik yoğunluğu
q_e	Denge anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
q_m	Tek tabaka maksimum adsorpsiyon kapasitesini veren Langmuir sabiti (mg/g).
q_t	t zamanında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)
S_0	Singlet temel hal
S_1	Singlet 1. uyarılmış elektronik enerji seviyesi
S_2	Singlet 2. uyarılmış elektronik enerji seviyesi
t	Süre (dak.)
T_1	Triplet 1. uyarılmış elektronik enerji seviyesi
T_2	Triplet 2. uyarılmış elektronik enerji seviyesi
UV	Ultraviyole bölge
Vis	Görünür bölge
XRD	X- Işını kırınımı
α	Agregattaki iki monomer molekülünün geçiş dipol momentleri arasındaki açı
λ	Dalga boyu
Φ_f	Floresans kuantum verimi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Killerin tabakalı yapısı.....	2
Şekil 1.2. Killerin iyon değişme kapasitesini ölçme tekniği.....	4
Şekil 1.3. Absorpsiyon spektrumunda şiddet ve dalga boyu kaymasının temsili gösterimi.....	5
Şekil 1.4. Pyronin B molekülünün kimyasal yapısı.....	6
Şekil 1.5. Sulu ortamda Pyronin B'nin farklı pH değerlerinde alınan absorpsiyon spektrumları.....	6
Şekil 1.6. Ksantenin kimyasal yapısı.....	7
Şekil 1.7. Sulu ortamda çözücü-çözünen etkileşimlerinin gösterimi.....	8
Şekil 1.8. Monomerler ve dimerlerin temsili gösterimi.....	10
Şekil 1.9. Üç tür dimer agregatın temsili gösterimi.....	13
Şekil 1.10. A) H-agregat B) J-agregatların moleküler enerji seviyeleri ve izinli geçişlerin temsili gösterimi.....	15
Şekil 1.11. A) Monomer, H-dimer agregatların absorpsiyon spektrumlarının temsili gösterimi. B) Monomer, J-dimer agregatların absorpsiyon spektrumlarının temsili gösterimi.....	16
Şekil 1.12. İnce filmlerin üretim teknikleri.....	18
Şekil 1.13. Sol-jel kaplama işlem aşamaları.....	20
Şekil 1.14. Spin coating yöntemi, çözeltideki parçacıkların bir yere yığılmasına neden olur.....	21
Şekil 1.15. (A) Tükenme miktarının filmin homojenliğine etkisi (B) Tükenme miktarının filmin kalınlığına etkisi.....	21
Şekil 1.16. (A) Filmin kalınlığına döndürme hızının etkisi (B) Filmin kalınlığına döndürme zamanının etkisi.....	22
Şekil 1.17. Döndürerek kaplama işlemlerinde bazı problemler.....	23
Şekil 1.18. Film oluştururken döndürme ve hızlandırma için önerilen program.....	24
Şekil 1.19. A) Işığın yayılmasının üç boyutlu temsili gösterimi B) Işığın vektörlerinin resmi: XZ ve YZ düzlemlerinde temsili gösterimi.....	25
Şekil 1.20. Perrin-Jablonski diyagramı.....	26

Şekil 1.21. Jablonski diyagramında fotofiziksel proseslerin hız sabitlerinin gösterimi.....	29
Şekil 1.22. Floresans şiddetinin zamana karşı grafiği	32
Şekil 2.1 Çözeltinin polaritesine göre $\Delta\theta$ 'nun tepkisi.....	39
Şekil 3.1. Shimadzu RF-5301 PC Spectrofluorophotometer fotoğrafı.....	53
Şekil 3.2. PTI firmasına ait <i>Nitrogen Laser</i> Model GL-3300 Lifetime Fluorometer	53
Şekil 3.3. Perkin Elmer Lambda 35 model Spektrofotometre fotoğrafı.....	54
Şekil 3.4. Döndürerek kaplama (spin-coating) cihazının fotoğrafı.....	54
Şekil 3.5. BANDELIN SONOREX marka ultrasonik karıştırıcının fotoğrafı	54
Şekil 3.6. JENCONS firmasına ait deiyonize saf su üretim cihazının fotoğrafı.....	55
Şekil 3.7. CLIFTON firmasına ait Termostatlı Karıştırıcının fotoğrafı.....	56
Şekil 3.8. Axypet ve Eppendorf firmasına ait pipetler.....	56
Şekil 3.9. FEI fabrikasına ait SEM cihazının fotoğrafı.....	57
Şekil 3.10. XRD cihazı, <i>A Rigaku Miniflex Diffractometer</i> fotoğrafı	57
Şekil 3.11. FT-IR Spectrometer, PerkinElmer cihazın fotoğrafı	58
Şekil 3.12. Kullanılan fırının fotoğrafı	58
Şekil 3.13. Saf argon gazının tüpü ve onun özellikleri	59
Şekil 3.14. Güç kaynağı, MASTER GUARD fabrikasından fotoğrafı.....	59
Şekil 3.15. INDESIT fabrikasına ait buzdolabı	60
Şekil 3.16. GEC AVERY markasına ait terazi fotoğrafı	61
Şekil 3.17. Heidolph firmasına ait ısıtıcı ve manyetik karıştırıcı	61
Şekil 3.18. pH-metre; SCHOTT-CG840 cihaz fotoğrafı.....	62
Şekil 3.19. Lambert-Beer eşitliği gösterimi.....	63
Şekil 3.20. Bir spektrofotometrenin şematik gösterimi	64
Şekil 3.21. Genel bir spektrofotometrenin şematik gösterimi.....	65
Şekil 3.22. Puls azot lazer cihazının şematik gösterimi.....	66
Şekil 3.23. Detektörlerin veri kaydetme işlemi temsili gösterimi	67
Şekil 3.24. SEM cihazının temsili gösterimi	69
Şekil 3.25. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı	70
Şekil 3.26. Kıl/PyB kompoziti için absorpsiyon spektrumu yardımıyla uyarma dalga boyu seçilmesi	74

Şekil 4.1. (a) Kil (Bentonit), (b) PyB bileşiği, (c) Kil/PyB, 1 saat etkileşmeden sonrası ve (d) Kil/PyB 24 saat etkileşmeden sonra FTIR spektrumları	78
Şekil 4.2. (a) Kil partikülleri, (b) Kil/PyB nanokompoziti (1 saat etkileşimden sonra) ve (c) Kil/PyB nanokompozitine (24 saat etkileşimden sonra) ait SEM görüntüleri	83
Şekil 4.3. (a) Kil, (b) Kil/PyB (10 dakika karıştırmadan sonra) ve (c) Kil/PyB (24 saat karıştırmadan sonra) XRD spektrumları	85
Şekil 4.4. XRD spektrumunda, Bragg kanununda kullanılan parametrelerin gösterilişi	86
Şekil 4.5. (a) PyB bileşiğinin kolloidal kil çözeltisi içerisindeki 1. dakikadaki absorpsiyon spektrumu (b) normalize absorpsiyon spektrumu (c) PyB bileşiğinin saf su çözeltisi içerisindeki absorpsiyon spektrumu	90
Şekil 4.6. (a) PyB'nin kil içeren kolloidal çözeltisinde alınan absorpsiyon spektrumu, konsantrasyona bağlılığı, 24 saat etkileşimden sonra (b) Absorpsiyon spektrumunun H-agregasyon maksimumunda normalize edilmiş hali	92
Şekil 4.7. $2,0 \times 10^{-5}$ M PyB bileşiğinin zamana bağlı (a) Absorpsiyon spektrumları ile (b) normalize edilmiş absorpsiyon spektrumları (isosbestik noktaya göre: 554 nm)	93
Şekil 4.8. $8,0 \times 10^{-6}$ M PyB bileşiğinin zamana bağlı (a) absorpsiyon spektrumu ile (b) isosbestik noktada (554 nm) normalize edildikten sonra elde edilen monomer ve dimer absorpsiyon bandlarının birbirlerine göre değişimi	94
Şekil 4.9. Kil ile PyB molekülleri arasındaki zamana bağlı etkileşme. D; dimer, M; monomer	95
Şekil 4.10. (a) PyB bileşiğinin kil içeren kolloidal sulu çözeltisi içerisinde farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumu (b) PyB'nin farklı konsantrasyonlarda saf suda alınmış absorpsiyon spektrumu	96
Şekil 4.11. (a) Farklı konsantrasyonlardaki PyB bileşiğinin saf su içerisinde alınmış floresans spektrumları ($\lambda_{ex}=500$ nm) (b) Farklı konsantrasyonlardaki PyB bileşiğinin kil içeren kolloidal sulu çözelti içerisinde 24 saat etkileşimden sonra alınmış floresans spektrumları ($\lambda_{ex}=500$ nm)	98

Şekil 4.12. Farklı konsantrasyonlardaki PyB bileşiğinin kil içeren kolloidal sulu çözeltide 24 saat etkileşimden sonra alınmış floresans ömür spektrumları ($\lambda_{ex}= 500$ nm)	100
Şekil 4.13. (a) PyB nin (2×10^{-5} M) saf suda farklı pH değerlerinde alınan absorpsiyon spektrumu (b) PyB nin (2×10^{-5} M) kolloidal kil çözeltisinde farklı pH değerlerinde alınan absorpsiyon spektrumu (24 saat etkileşmeden sonra) (c) $\lambda=553$ nm dalga boyunda normalize edilmiş PyB/Kil kolloidal çözeltisindeki absorpsiyon spektrumu (d) PyB nin saf su çözelti içerisinde alınan floresans spektrumu (e) PyB nin kil içeren kolloidal sulu çözeltisinde alınan floresans spektrumu.....	104
Şekil 4.14. PyB bileşiğinin farklı pH değerlerinde Kil/PyB kolloidal çözeltisinde alınan zamana bağlı floresans ömür spektrumları ($\lambda_{ex}= 500$ nm)	106
Şekil 4.15. (a) PyB'nin farklı pH ortamlarında ve farklı konsantrasyonlarda Kil/PyB kolloidal çözeltisi için belirlenen floresans yaşam ömürleri ve (b) ortalama floresans yaşam ömürlerinin gösterimi	108
Şekil 4.16 (a) PyB bileşiğinin $1,0 \times 10^{-4}$ M konsantrasyonda kil süspansiyonlarından (0,025 gr Kil/50 ml saf su) elde edilen film tabakasına ait absorpsiyon spektrumu (pH=10) (b) Tek PyB bileşiğinin saf suda $1,0 \times 10^{-4}$ M konsantrasyonda yapılmış film tabakasına ait absorpsiyon spektrumu (pH=10).	110
Şekil 4.17. Kil/PyB yapısının ince filmine ait floresans spektrumları (pH=10).....	110
Şekil 4.18. (A) Kil/PyB kolloidal çözeltisinden alınmış floresans spektrumu ($\lambda_{ex}=500$ nm): Kil konsantrasyonu: 0,025gr Kil/250 ml saf su da; PyB konsantrasyonu: 2×10^{-5} M; pH=10; $\lambda_{em}=599$ nm (B) Kil/PyB kolloidal çözeltisinden yapılmış filmin floresans spektrumu ($\lambda_{ex}=500$ nm): Kil konsantrasyonu: 0,025gr Kil/50 ml saf su da; PyB konsantrasyonu: $5,0 \times 10^{-5}$ M; pH=10; $\lambda_{ex}=601$ nm	111
Şekil 4.19. (a) Metanollü Kil/PyB Kompozit ince filminin absorpsiyon spektrumu (b) Etanollü Kil/PyB Kompozit ince filminin absorpsiyon spektrumu (c) Propanollü Kil/PyB Kompozit ince filminin absorpsiyon spektrumu (d) Butanollü Kil/PyB Kompozit ince filminin absorpsiyon spektrumu (e) Pentanollü Kil/PyB Kompozit ince filminin absorpsiyon spektrumu	

(f) Hekzanollu Kil/PyB Kompozit ince filminin absorpsiyon spektrumu	
(g) Asetonlu Kil/PyB Kompozit ince filminin absorpsiyon spektrumu	
(h) THF'li Kil/PyB Kompozit ince filminin absorpsiyon spektrumu	
(i) Dekanol:Aseton (3:1) ile Kil/PyB Kompozit ince filminin absorpsiyon spektrumu.....	117
Şekil 4.20 Farklı başlangıç konsantrasyonlarında adsorplanan PyB miktarları	118
Şekil 4.21 Deneysel verilerin Freundlich ve Langmuir izotermi	119
Şekil 4.22 Deneysel verilerin yalancı I. ve II. dereceden adsorpsiyon kinetik modellerine göre çizilmiş hali	121

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1. Ünye bentonit kilinin kimyasal yapısı	52
Çizelge 4.1. (a) Kil için karakteristik IR bant değerleri.....	78
Çizelge 4.1. (b) PyB için karakteristik IR bant değerleri.....	79
Çizelge 4.1. (c) Kil/PyB (kompozit) için karakteristik IR bant değerleri.....	80
Çizelge 4.1. (d) Kil/PyB (kompozit) 24 saat etkileşmeden sonra karakteristik IR bant değerleri	80
Çizelge 4.2. Bragg kanunu ile XRD spektrumdan hesaplanan tabakaların aralıklarına ait değerler	86
Çizelge 4.3. Kilin, Kil/PyB (1 saat etkileşmeden sonra) ve Kil/PyB (24 saat etkileşmeden sonra) XRD spektrumunda ana piki Scherrer denklemi ile hesaplanan tanecik boyutları	87
Çizelge 4.4. Farklı konsantrasyonlarda hesaplanmış K_D değerleri, 24 saat etkileşimden sonra (25°C)	97
Çizelge 4.5. PyB'nin kil içeren kolloidal sulu çözeltisinde 24 saat etkileşimden sonra ölçülen floresans ömür değerleri	101
Çizelge 4.6. PyB bileşiğinin kil içeren kolloidal çözeltisinde farklı pH değerlerinde hesaplanmış floresans yaşam ömrü değerleri (ns) (24 saat etkileşmeden sonra)	107
Çizelge 4.7. Kil/PyB kompozitine ait filmlere eklenen çözücüler ve gözlemler.....	112
Çizelge 4.8. Freundlich ve Langmuir izoterm verileri.....	120
Çizelge 4.9. Adsorpsiyon kinetiği verileri	120

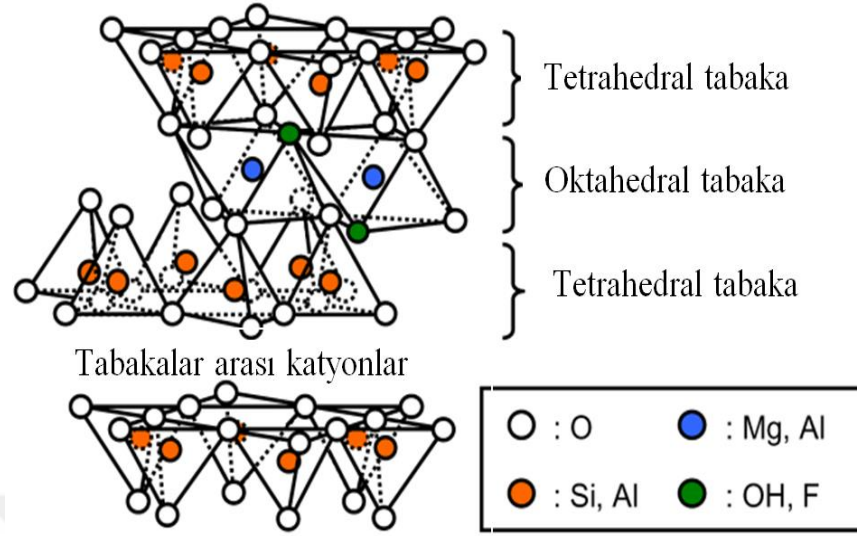
1. GİRİŞ

1.1. Kil Mineralleri ve Genel Özellikleri

Killer jeoloji, tarım, inşaat, mühendislik, işleme endüstrisi ve çevresel uygulamalar gibi pek çok alanda kullanılan önemli endüstriyel maddelerden biridir. Killer ticari olarak seramik, kâğıt, boya, plastik, sondaj çamuru, dokuma, kimyasal taşıyıcılar, sıvı engelleyici şilteler, renk gidericiler ve kataliz gibi oldukça yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Literatürde, son yıllarda gelişmiş kil işleme teknikleri kullanılarak yüksek saflıkta, belirli parçacık boyutuna ve dağılımına sahip, daha beyaz ve parlak renkli, yüzey kimyası ve diğer fizikokimyasal özellikleri değiştirilmiş yeni kil ürünleri üretildiği bildirilmiştir. Geliştirilen bu teknikler killerin ticari ve katalitik uygulama alanlarında kullanımında artış sağlamıştır (Onganer vd 2003; Meral 2004; Lofaj *et al.* 2013).

Killerin basit formülleri genel olarak $H_4Al_2Si_2O_9$ (Kaolin) ve $Al_4(Si_4O_{10})_2(OH)_4$ (Montmorillonit) şeklinde yazılabilir. Bu formüller Si/Al oranındaki değişimi, su miktarının değişimini, ayrıca Mg, Fe, Ca ve alkali metallerin bağlı miktarlarını göstermektedir.

Yalnızca kimyasal analizler killerin tanınmasında yeterli olamamakta ve bu nedenle yapısal inceleme gerekmektedir. Kil mineralleri son derece ince taneli olduğu için, sıradan mikroskoplar kristal morfoloji çalışmaları için yetersiz kalmaktadır. Killer hakkında modern bilgilerin çoğu XRD görüntüleri ve elektron mikroskopları yardımıyla elde edilmektedir. Kil minerallerinde iki silika tetrahedral tabaka arasına bir alüminyum oktahedral tabakanın yerleştirilip 2:1, veya tabakaları arasında bir metal hidroksit tabakasının bulunduğu 1:1:1 yapısında bulunmaktadırlar (Şekil 1.1).



Şekil 1.1. Killerin tabakalı yapısı

Kil süspansiyonu içinde kil partiküllerinin zeta potansiyeli pH 2-12 aralığında negatif olduğu belirlenmiştir (Hofmann *et al.* 1933; Grimshaw 1971; Madejova 2003; Duc *et al.* 2005).

Kil partiküllerinin absorpsiyon şiddeti pH ile değişmektedir. Pek çok araştırmada kil partiküllerinin aktifleştirilmesi ve bu olayın hangi parametrelerden etkilendiği incelenmiştir (Espantaleon vd 2003). Asit ve baz ile aktifleştirmede, asit ve bazın türü ve konsantrasyonu bu aktifleşmeyi etkileyebilir (Valenzuela *et al.* 2001). Aktifleşme üzerine kil partiküllerinin türü ve safsızlıkların etkisi incelenmiştir (Folletto *et al.* 2003). Kil partikülleri; 1) asit, 2) baz ile aktifleştirilebilir.

1.1.1. Asitlerle aktifleştirme

Asitlerle aktifleştirme çoğunlukla kullanılan bir yöntemdir (Kumar *et al.* 2003, Kheok and Lim 2006, Heyding *et al.* 2006, Noyan *et al.* 2007). Bu aktifleşmede kil partiküllerin negatif gücü artar. Kil partikülleri asidik ortamda kalmakla tabakalar arasındaki katyonlar (Na^+ , K^+ , Ca^{+2}) ve tabakaların içindeki katyonlar (Al^{3+} , Mg^{2+}) ile çözeltide bulunan H^+ iyonları yer değiştirirler. Bundan dolayı kil tabakalarının eksi yükü artar ve tabakaların içinde boşluklar çoğalır. Tabakadan Al^{3+} iyonlarının

ayrılmasıyla birlikte, kil tabakası oktahedral yapıdan tetrahedral yapıya dönüşür. Al^{+3} iyonlarının yarısı kil tabakasından ayrıldıktan sonra tabakalar üst üste bindiği için kil partiküllerinin boya moleküllerini adsorpsiyonu azalır. Bu yüzden, kil tabakalarından katyonların ayrılması çalışmalarında optimum şartları ayarlamak gerekmektedir. Aşağıdaki denklemlerle kil partiküllerinin asidik ortamdaki aktifleşme olayı gösterilmiştir (Frenkl 2001).

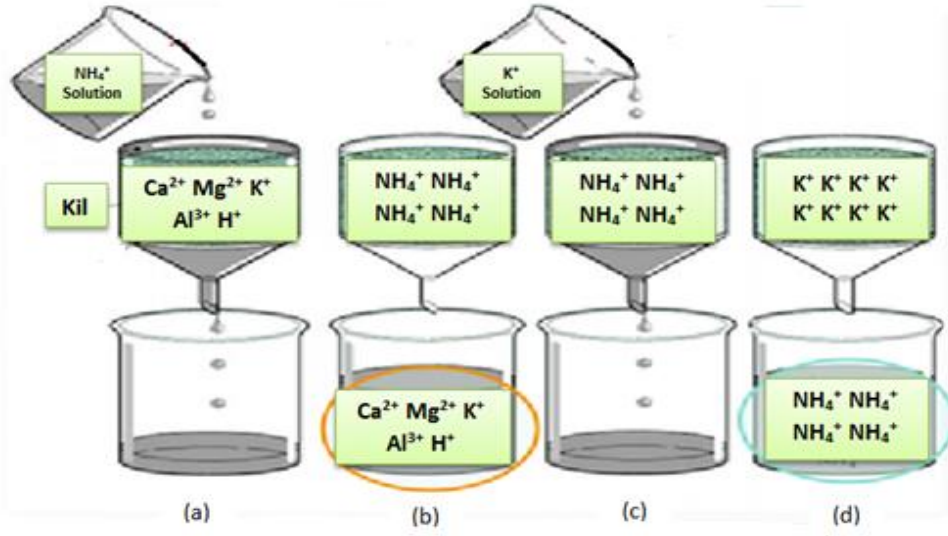


1.1.2. Bazlarla aktifleştirme

Sulu ortamda az şişen kil partikülleri bazik ortamda iyi aktifleşirler (Bleifuss 1973). NaOH, Na_2CO_3 , NH_3 kil partiküllerinin aktifleştirilmesinde kullanılan bazlardır (Karaivarov and Atanas 2001). Kil partikülleri aktifleştirildiğinde agregasyon daha düşük boyar madde konsantrasyonlarında gerçekleşir. Kil partiküllerinin yükü arttıkça agregasyon olayı artar ve boyar maddelerin absorpsiyon karakteristikleri değişir. Tez çalışmasının bu kısmında, kil partiküllerinin yük değişimine bağlı olarak agregasyonu artmasının absorpsiyon spektrumları üzerine etkisi incelenecektir.

1.1.3. İyon değişme kapasitesini ölçme

Kil partiküllerin iyon değişme kapasitesini ölçme tekniği, *Bower* ile *Mortland* ve başka bilim adamları tarafından incelemiş, amonyum asetat ile ölçme yöntemi en iyi yöntem olarak ifade edilmiştir. Bu yöntem Şekil 1.2'de gösterilmiştir (Bower *et al.* 1952; Mortland *et al.* 1963). Bu yöntem kullanılarak Ünye bentonit kilinin iyon değişme kapasitesi 100 gr kilde 63 meq olarak ölçülmüştür (Meral vd 2011a).



Şekil 1.2. Killerin iyon değişme kapasitesini ölçme tekniği

1.1.4. Kil minerallerin çeşitleri

Kil mineralojisi çok büyük ve karmaşık bir mineral dizisine sahip olmayıp, içeriklerindeki yabancı maddelerin varlığı, oluşum yeri ve özelliklerinin değişik oluşu gibi etmenlerden dolayı değişik şekilde sınıflandırılmaktadırlar. Genelde bu sınıflandırmalar aşağıda verildiği gibidir (Malayoğlu ve Akar 2010).

- Mineralojik Özelliklerine Göre Killer
- Kaolin Grubu
- Smektit (Montmorillonit) Grubu
- Mika Grubu
- Klorit Grubu
- İllit Grubu
- Attapulgit Grubu

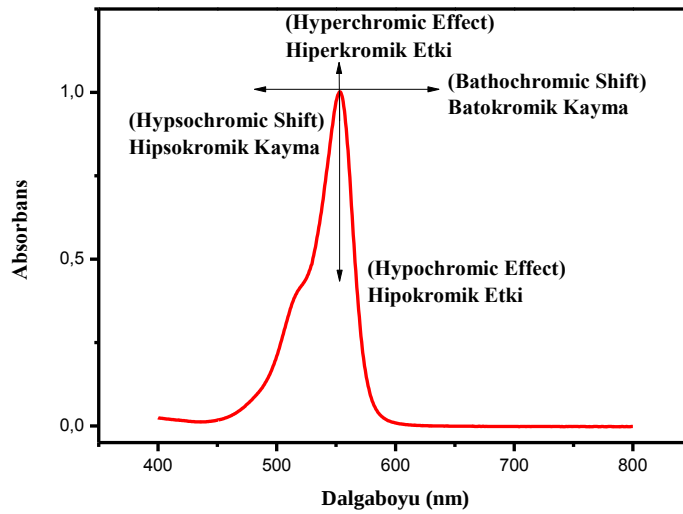
Bentonit, montmorillonit grubu içerisinde yer almaktadır (Sakizci vd 2010).

1.2. Pyronin B

1.2.1. Pyronin B bileşiği

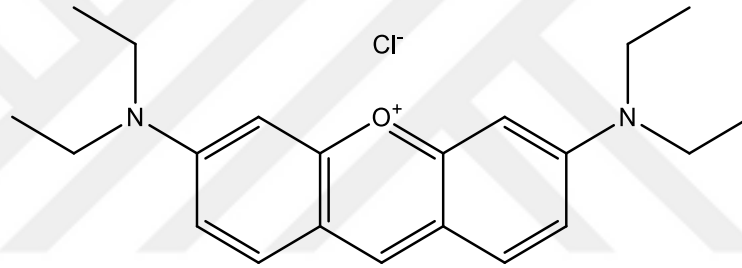
Boyar maddeler (*Dye*) π - konjugasyon sistemlerinden dolayı genellikle görünür bölge ışığına absorplayabilen renkli bileşiklerdir. Ucuz maliyetli ve kolay sentezlenebilen boyar maddeler çeşitli teknolojik alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadırlar. Örneğin boyar maddeler güneş pillerinde, opto elektronik cihazlarda, lazerlerde, hücre işaretlemeye ve bunlar gibi pek çok yaygın uygulamaların ana bileşenlerindendir. Çeşitli dalga boylarında maksimum absorbansa sahip boyar maddeler ticari olarak satın alınabilmektedir. Bu boyar maddeler sahip oldukları yüklere bağlı olarak anyonik, katyonik ve amfoterik olarak bulunmaktadır. Yüklü boyarmaddeler sulu ortamda oldukça iyi çözünebilir ve optik özellikleri katkılama yoluyla kolaylıkla istenilen şekilde değiştirilebilir.

Boyar madde moleküllerinin foksiyonel grupları ve çözücü etkileşimine bağlı olarak, absorpsiyon spektrumlarında spektral kaymalara ve şiddet değişikliklerine neden olur (Zollinger 1987). Bu durum Şekil 1.3’de temsili olarak gösterilmiştir.

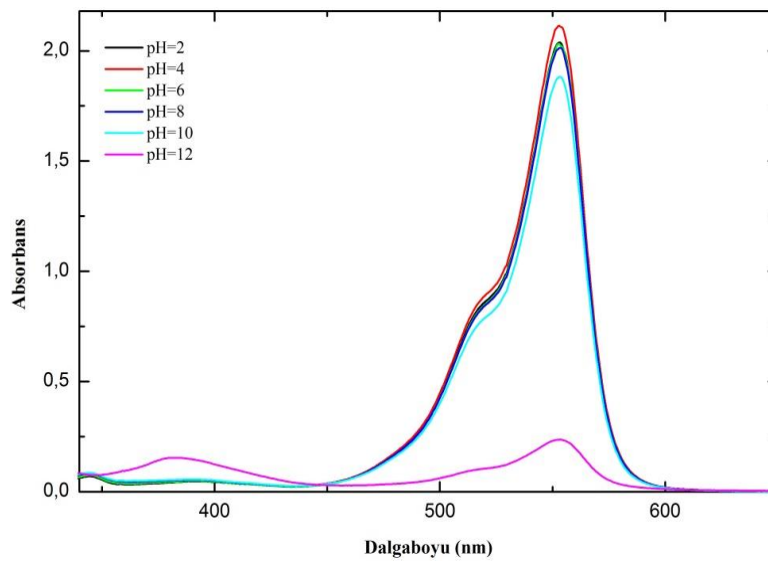


Şekil 1.3 Absorpsiyon spektrumunda şiddet ve dalga boyu kaymasının temsili gösterimi

Bazık boyar maddeler genellikle klorürlü bileşikleri halinde bulunurlar. Yani renkli kısmı katyon halinde olup, $[B.M.NH_3]^+Cl^-$ genel formülüyle gösterilirler. Bu nedenle bazık boyar maddelere “katyonik boyar maddeler” de denir. Katyonik grubu renkli kısmı taşır. Pozitif yük taşıyıcı olarak N atomu içerirler. Bazık boyar maddeler suda, metil ve etil alkolde kolay çözünürler. Bu maddelerin karakteristik özellikleri parlaklıkları ve renk şiddetleri yüksektir. Katyonik boyar maddeler, ortamın pH’sından oldukça fazla etkilenirler. Bu bağlamda katyonik bir boyar madde olan pyronin B (PyB) (Şekil 1.4) (Chamberlin *et al.* 1962) (Colour Index Number: 45010) molekülünün absorpsiyon spektrumu ortamın pH’dan etkilendiği için absorpsiyon spektrumları farklılık göstermektedir (Şekil 1.5).

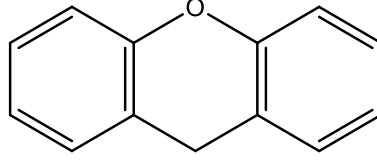


Şekil 1.4. Pyronin B molekülünün kimyasal yapısı



Şekil 1.5. Sulu ortamda Pyronin B’nin farklı pH değerlerinde alınan absorpsiyon spektrumları (Meral 2004)

Son yıllarda oldukça çok çalışılan boyar maddeler ksanten türevleridir (Şekil 1.6).



Şekil 1.6. Ksantenin kimyasal yapısı

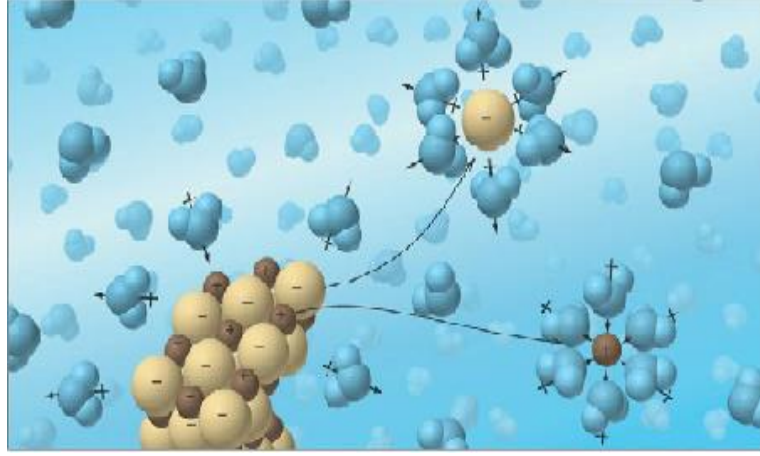
Bu bileşikler lazer spektroskopi tekniği kullanılarak araştırma yapılan laboratuvarlarda “*Dye Laser*” olarak elektromanyetik ışımının dalga boyunu ayarlama da kullanılan floresans özelliğe sahip bileşikler olarak kullanılmaktadır. Bu gruba dâhil bileşiklerden biri olan PyB heterosiklik bir bileşik olup oldukça rijit bir yapıdadır. Çift bağlı konjuge bir sistemden ibaret olan bu bileşik temel halde π orbitalleri ile planar (düzlemsel) bir yapıdadırlar. Bu tür bileşiklerin tekstil, kâğıt vb. sınai alanlarında boyar madde olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Bulunduğu çevre şartlarına oldukça hassas olmaları nedeniyle protein işaretlemeye kullanılmaktadır. Bazı biyolojik sistemlerde değişik amaçlar için pek çok kez kullanılmışlardır. PyB, boya molekülleri ksanten grubundandır ve bileşiğin kimyasal yapısı Şekil 1.4’de gösterilmiştir (Valeur 2001; Meral 2009).

1.3. Boyar Madde Agregatları

1.3.1. Çözelti içerisinde farklı etkileşimler

Çözelti içerisinde etkileşimler aşağıdaki gibi sıralanabilir;

- i. Çözücü-çözünen etkileşimleri: elektrostatik ve Van der Waals kuvvetleri (Şekil 1.7).



Şekil 1.7. Sulu ortamda çözücü-çözünen etkileşimlerinin gösterimi

ii. Çözücü-çözücü etkileşimleri: Çift iyon ve Agregasyon

1.3.2. Agregasyon

Genel olarak agregasyon; molekül, iyon ve atomların birbirleri arasında oluşacak bağlar dikkate alınmaksızın düzenli bir sıraya göre veya rastgele bir araya gelmeleri şeklinde izah edilebilir. Moleküler agregatlar, moleküllerin geçiş dipol momentleri etkileşmesi neticesinde oluşur. Moleküler agregatlarda, moleküller arasında elektrostatik kuvvetler (Coulomb ve Van der Waals kuvvetleri gibi), hidrojen bağı ve hidrofobik etkileşmeler önemli rol oynamaktadır. Agregasyon oluşumu, UV-Vis absorpsiyon, Floresans, FTIR, NMR ve konsantrasyonun artmasına bağlı olarak Lambert-Beer kanunundan sapma gibi tekniklerle ispatlanabilir (Walmsley 1992; Quitevis and Horng 2000).

Moleküler agregatların sıra dışı optik özellikleri opto elektronik cihaz tasarımında ve biyolojik proseslerde önemli rollerinden dolayı ilgi çeken konu haline gelmiştir. Ayrıca agregatların biyolojik sistemlerde, foto sentetik bakteriler ve yeşil bitkilerdeki fotosentez esnasında soğrulan enerjinin taşınması prosesinde model bir sistem olarak kullanılabileceği belirtilmektedir.

Agregatların absorpsiyon spektrumu farklı çözücülerde alınıp, analiz edildiğinde Eksiton teorisine göre her bir boya molekülünün bir dipol momentinin olduğu ve birbirlerine etkileşmeye girerek statik dimer ya da dimer agregatı veya trimer oluşturabilir.

1.3.2.a. Dimer oluşumunun denge sabiti (K_D)

UV-Vis spektrumunda monomer ve monomerin agregasyon durumu birbirlerinden farklıdır. Bunun için UV-Vis spektrumu agregasyon açısından incelenmelidir. Monomer ve monomerin agregasyonu arasında bir denge oluşur. Bu olayın denge sabiti Denklem (1.1)'de verilmiştir (Meral 2009).



[M]= monomer konsantrasyonu

[D]= dimer konsantrasyonu

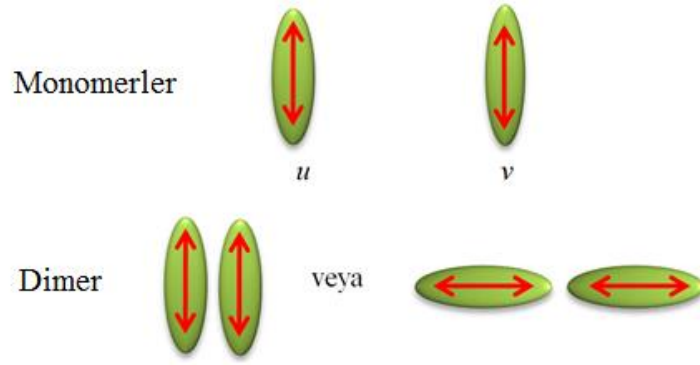
Dimer spektrumunun analiz edilmesi için üç aşama önerilebilir;

- Dimere bir matematik model önermek
- Matematik modeli deneysel işlemleriyle örtüştürmek
- Buna bağlı olarak dimerin yapısını izah etmek

Matematik modeli oluşturmak ve dimerin yapısını izah etmek Kasha'nın eksiton teorisiyle mümkün olmaktadır.

1.3.2.b. Moleküler Eksiton teorisi

Agregasyonda monomerlerin bir birlerine göre konumları Şekil 1.8'de gösterilmiştir.



Şekil 1.8. Monomerler ve dimerlerin temsili gösterimi

Dimerin uyarılmamış halinin dalga fonksiyonu, Denklem 1.2’de verilmiştir.

$$\psi_G = \psi_u * \psi_v \quad (1.2)$$

$$H = H_u + H_v + H_{uv} \quad (1.3)$$

$$E_G = \iint \psi_u \psi_v H \psi_u \psi_v d\tau_u d\tau_v \quad (1.4)$$

Denklem (1.2) ve (1.3)’ü denklem (1.4)’de yerine koyarsak, Denklem (1.5) elde edilir.

$$E_G = E_u + E_v + \iint \psi_u \psi_v (V_{uv}) \psi_u \psi_v d\tau_u d\tau_v \quad (1.5)$$

Denklem (1.5)’in sağ tarafındaki üçüncü terim monomerler arasındaki (uyarılmamış halin) Van der Waals etkileşmesini gösterir.

Dimerin uyarılmış halinin dalga fonksiyonu, Denklem (1.6)’da verilmiştir.

$$\psi_E = r \psi_u^+ \psi_v + s \psi_u \psi_v^+ \quad (1.6)$$

ψ_u^+ ve ψ_v^+ monomerlerin uyarılmış halini gösterir. Dimerin uyarılmış halinin enerjisini bulmak için Denklem (1.7) yazılır.

$$H(r\psi_u^+\psi_v + s\psi_u\psi_v^+) = E_E(r\psi_u^+\psi_v + s\psi_u\psi_v^+) \quad (1.7)$$

Bu denklemde r ve s'yi bulmak için, Denklem (1.7) bir defa $\psi_u^+\psi_v$ ve bir defa da $\psi_u\psi_v^+$ çarparak ve determinant yoluyla çözersek, Denklem (1.8 ve 1.9) elde edilir.

$$H_{uv} = H_{vu} = \iint \psi_u^+\psi_v H \psi_u\psi_v^+ d\tau_u d\tau_v$$

$$H_{uu} = H_{vv} = \iint \psi_u^+\psi_v H \psi_u^+\psi_v^+ d\tau_u d\tau_v$$

$$\begin{vmatrix} H_{uu} - E_E & H_{uv} \\ H_{vu} & H_{vv} - E_E \end{vmatrix} = 0$$

Dimerin uyarılmış halinin iki türü meydana gelir. Bunlar üzerinden iki fonksiyon elde edilir.

Dimerin uyarılmış halinin enerjileri ve dalga fonksiyonları;

$$E_{E'} = H_{uu} + H_{uv} \text{ ve dalga fonksiyonu } \psi_{E'} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_u^+\psi_v + \psi_u\psi_v^+) \quad (1.8)$$

$$E_{E''} = H_{uu} - H_{vv} \text{ ve dalga fonksiyonu } \psi_{E''} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_u^+\psi_v - \psi_u\psi_v^+) \quad (1.9)$$

Elde edilen dimerlerin dalga fonksiyonlarının enerjileri Denklem (1.10 ve 1.11)'de gösterilmiştir.

$$E_E' = E_u^+ + E_v + \iint \psi_u^+ \psi_v (V_{uv}) \psi_u^+ \psi_v d\tau_u d\tau_v + \iint \psi_u^+ \psi_v (V_{uv}) \psi_u \psi_v^+ d\tau_u d\tau_v \quad (1.10)$$

$$E_E'' = E_u^+ + E_v + \iint \psi_u^+ \psi_v (V_{uv}) \psi_u^+ \psi_v d\tau_u d\tau_v - \iint \psi_u^+ \psi_v (V_{uv}) \psi_u \psi_v^+ d\tau_u d\tau_v \quad (1.11)$$

Denklem (1.10) denklem (1.11)'den çıkarıldığında eşitliklerin sağ tarafındaki 4. terime eşit olup, bu terim Denklem (1.12) gösterilmiştir. Denklem (1.12) uyarılmış halin iki seviyeye ayrılmasını gösterir

$$\mathcal{E} = \iint \psi_u^+ \psi_v (V_{uv}) \psi_u \psi_v^+ d\tau_u d\tau_v \quad (1.12)$$

Denklemler (1.10) ve (1.11), Denklem (1.5) den, çıkarılırsa, Denklem (1.13) elde edilir.

$$\Delta E_{composite} = \Delta E_{unit} + \Delta D \pm \mathcal{E} \quad (1.13)$$

Denklem (1.13), ($\mathcal{E}$) eksiton bandının ikiye ayrılmasını gösterir. Bu terim monomer moleküllerinin birbirlerine nasıl yaklaştıklarına bağlıdır (Denklem 1.14).

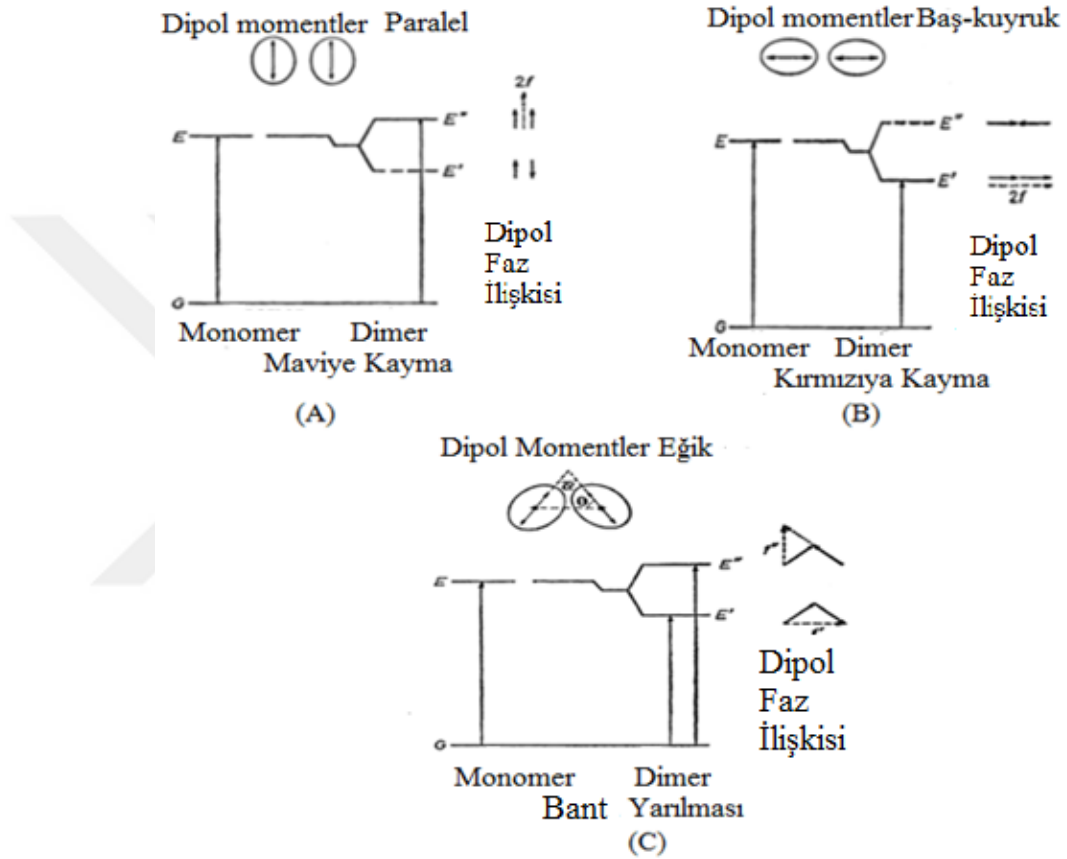
$$\mathcal{E} = \frac{M_u \cdot M_v}{r^3} - \frac{3(M_u \cdot r)(M_v \cdot r)}{r^5} \quad (1.14)$$

Burada, M_u : monomerin geçiş dipol momentini r : pozisyon vektörüdür.

Monomerlerin dipol momentlerinin birbirlerine yaklaşımlarına göre dimer agregatları üç şekilde sıralanır;

- i. H agregatlar: Monomerlerin geçiş dipol momentleri bir birlerine paralel dizilir (Şekil 1.9.A).

- ii. J agregasyon: Monomerlerin geçiş dipol momentleri bir yönde baş kuyruk şeklinde peş peşe sıralanır (Şekil 1.9.B).
- iii. Monomerlerin geçiş dipol momentleri bir birlerine eğik dizilirler (Şekil 1.9.C). Burada bant yarılmaları görünür.



Şekil 1.9. Üç tür dimer agregatın temsili gösterimi

A) H-agregasyon B) J-agregasyon C) Bant yarılmaları yani H ve J agregasyon ikisi de mevcuttur (Kasha *et al.* 1965)

Eksiton teorisine göre θ açısı, monomerin geçiş dipol momenti ile moleküler eksenin yaptığı açı, $54,7^\circ$ den küçükse J-agregat ve $54,7^\circ$ den büyükse H-agregat oluşacaktır.

Moleküler orbitalden bir elektron, daha yüksek enerjili başka bir orbitale geçmesiyle uyarılmış molekül oluşur. Bu durumda bir elektron ve bir boşluğun aynı anda olduğu söylenebilir. Burada elektron ve boşluğun bir atomik mesafede Kulomb etkileşmesi

sonucu bir biri etrafında yörüngesel hareket etmesi eksiton olarak adlandırılır. Oluşan bu halden, şiddetli değişmeler, yarılmalar ve kaymalar meydana gelmektedir (Kasha *et al.* 1965).

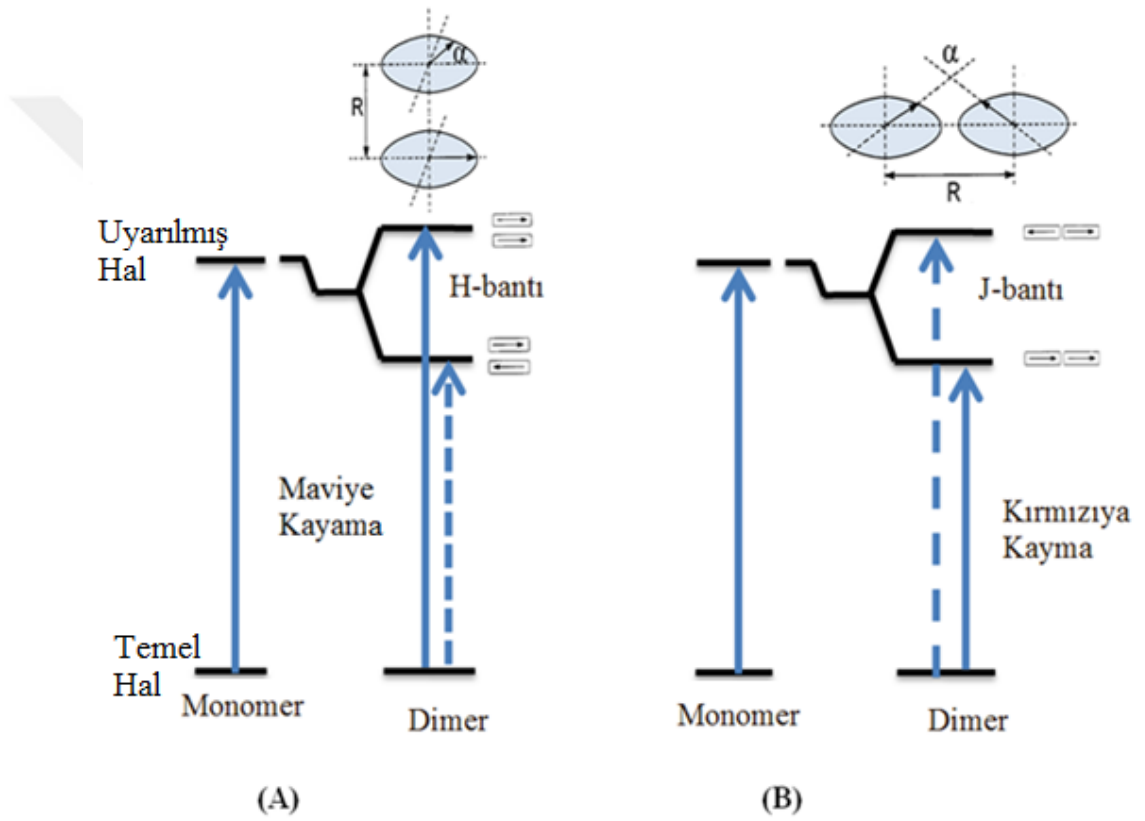
Organik boyar madde moleküller biyolojik sistemlerde dye agregasyonu gösterirler. Dye agregasyonu, boyar madde konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak gözlenmektedir. Yüksek dye konsantrasyonlarında monomerik dye moleküllerinin geçiş dipol momentleri arasındaki etkileşiminin bir sonucudur. Düzlemsel dye bileşiklerinin düzlemsel olmayanlara göre agregasyona maruz kaldığı bilinmektedir. Bu nedenle düzlemsel pyronin bileşiklerinin bir agregasyona maruz kalabileceği düşünülmektedir (Meral 2009).

Moleküler agregatlar; agregat eksenini boyunca sıralanmış monomer boyar madde moleküllerinin birbirlerine göre yönelmelerine bağlı olarak değişen ve oldukça ilginç optik özelliklere sahip olan H ve J tipi olmak üzere temel iki farklı yapısı mevcuttur. Bu agregatları karakterize etmek ve birbirinden ayırmak için spektroskopik yöntemler kullanılmaktadır. Spektroskopik yöntemler içinde en sık başvurulanan teknik absorpsiyon spektroskopisi tekniğidir. Moleküler agregatlar absorpsiyon spektrumlarındaki farklılığın bir sonucu olarak H ve J agregat olarak sınıflandırılmaktadır. Aşağıda moleküler agregatların özellikleri izah edilmektedir.

1.3.2.c. H-agregatlar

H-agregat olarak adlandırılan bu yapıda, monomer molekülleri agregat eksenini üzerinde birbirlerine paralel olarak dizilmektedir. Şekil 1.10.A'de moleküler seviyede H-tipi agregasyonu olduğu bir sistemde monomer moleküllerin yönelimini gösteren temsili yapılar verilmiştir. H-agregat yapı ismini "*Hypsochromic*" kelimesinden almış olup, maviye kaymayı temsil etmektedir. Herhangi bir sistemde H-tipi bir agregatın oluşumu, monomer moleküllerine ait absorpsiyon spektrumuna kıyasla daha kısa dalga boylu (yüksek enerjili) bölgede yeni ve oldukça geniş bir absorpsiyon bandının varlığıyla karakterize edilir (Şekil 1.11.A). Ayrıca absorpsiyon spektrumunda gözlenen

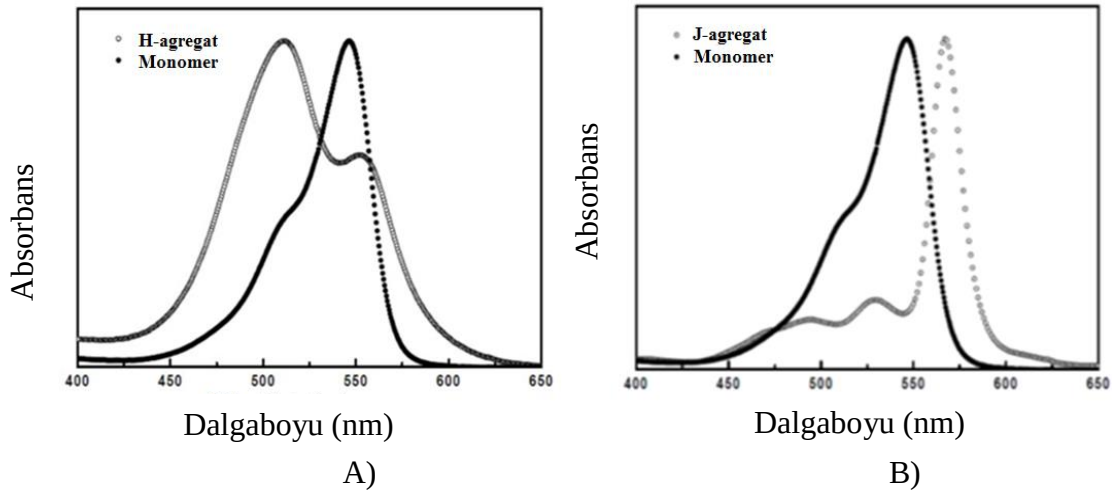
farklılıktan başka floresans spektrumunda da farklılıklar gözlenmektedir. H-agregat yapının oluşması esnasında sistemin floresans şiddetinde kuençleşme meydana gelmektedir. H-agregat yapıda uyarılmış halden temel hale olan elektronik geçişler foto fiziksel olarak yasaklıdır. Bu nedenle sistemin floresans şiddeti kuençleşir ve floresans yaşam ömrü (*lifetime*) azalır (Lakowicz 2006).



Şekil 1.10. A) H-agregat B) J-agregatların moleküler enerji seviyeleri ve izinli geçişlerin temsili gösterimi

1.3.2.d. J-agregatlar

Bu yapıda moleküler agregat zinciri üzerinde monomer molekülleri, birinin baş kısmı diğerinin kuyruk kısmına gelecek şekilde moleküler ekseninde dizilirler (Şekil 1.10.B). J-agregatlar ismini yapıyı ilk kez karakterize eden bilim insanı olan Jelly'nin adından almış olup, kırmızıya kaymayı temsil etmektedir. Spektroskopik bakımdan J-agregatlar monomer bandına kıyasla daha uzun dalga boylu (düşük enerjili) bölgede oluşan oldukça keskin ve şiddetli absorpsiyon bandının varlığıyla karakterize edilmektedirler (Şekil 1.11.B) (Kasha *et al.* 1965; Meral 2009).



Şekil 1.11. A) Monomer, H-dimer agregatların absorpsiyon spektrumlarının temsili gösterimi
B) Monomer, J-dimer agregatların absorpsiyon spektrumlarının temsili gösterimi

1.4. Boyar Madde–Kil Bileşikleri (Kompozitleri)

1.4.1. Boyar madde–kil bileşiklerin (kompozitlerin) önemi

Boyar maddelerin bazıları miseller, veziküller, yağlar, polimerler gibi heterojen ortamlarda agregasyon göstermektedirler. Boyar maddelerin bu özellikleri sayesinde fotoğrafçılık, ışığa duyarlılık ve Opto-Elektronik cihazlar gibi birçok teknolojik uygulama alanları bulunmaktadır. Organik boyalar ve inorganik kompozit malzemeler

katı lazerler, sensörler v.b. yeni fotonik malzemeler, nonliner optik detektörler ve fotokataliz alanlarında da yerini almaktadırlar (Arık ve Onganer 2003).

Boyar madde molekülleri agregasyon yoluyla birbirleriyle etkileşime girerler. Agregasyon türlerinin fotosentez gibi uygulama alanları vardır. PyB düzlemsel yapısı ve artı yükü olduğundan agregasyon yapabilmektedir.

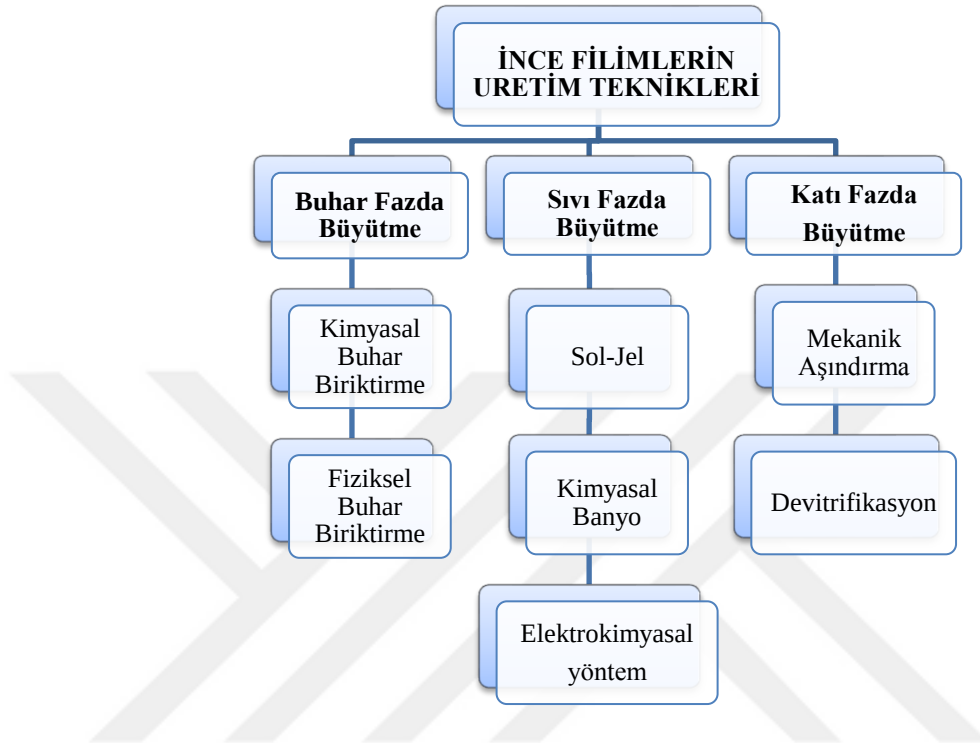
1.4.2. İnce filmler ve üretim teknikleri

Yüzyıllar önce soy metallerin ince filmleri cam ve seramik üzerine dekorasyon olarak kullanılmış olması, 1940'lı yıllardan itibaren ince film teknolojisi üzerine olan ilgiyi artırarak günümüze kadar taşımıştır. İnce filmler, farklı üretim teknikleri kullanılarak kaplanacak malzemenin atomlarının ya da moleküllerinin, filmi destekleyerek filmin oluşumuna yardımcı olan bir taban üzerine dizilmesi ile ince bir tabaka halinde oluşturulan ve kalınlıkları genel olarak 1 mikrometrenin altında olan malzemelerdir.

İnce film formatındaki nano kristal materyaller, bu materyallerle yapılan malzeme ve araçların optik, mekanik ve elektriksel gibi temel karakteristik özelliklerinin müthiş oranlarda artırılmasına imkân vermektedir. Ayrıca bir ince filmin nano kristal büyüklüğü, malzemenin bant yapısını etkilediği için, malzemeyi oluşturan parçacıkların yeterince küçük olması yük taşıyıcılarının kuantum sınırında bulunmasını ve bant yapılarının kesikli enerji seviyelerine ayrışmasına neden olmaktadır.

Günlük yaşantımızda hemen hemen her alanda kullandığımız aygıtlar içerisinde ince filmler çok önemli bir yere sahiptir. Elektriksel özellikleri sayesinde yarı iletken/süper iletken cihazlarda, yalıtım ve iletim kaplamalarında, devre elemanı yapımında, optiksel özelliklerinden dolayı yansıtıcı ve yansıtıcı olmayan kaplamalarda, girişim filtrelerinde, optiksel disklerde, manyetik özelliklerinden dolayı hafıza disklerinde, kimyasal özelliklerinden dolayı oksidasyon veya korozyona karşı korumada, sensörlerde ve bunlar gibi daha birçok uygulamada ince filmler kullanılmaktadır.

İnce filmlerin üretim teknikleri Şekil 1.12 gösterilmektedir.



Şekil 1.12. İnce filmlerin üretim teknikleri (Sönmezoğlu vd 2012)

Yaptığımız çalışmalarda yukarıdaki yöntemlerden sıvı fazda büyütme yöntemini kullanmaktayız.

Sıvı fazda büyütme teknikleri Sol-jel, kimyasal banyo ve elektrokimyasal yöntem olmak üzere 3 gruba ayrılır. Bu tekniklerden Sol-jel yöntemi aşağıda açıklanmıştır.

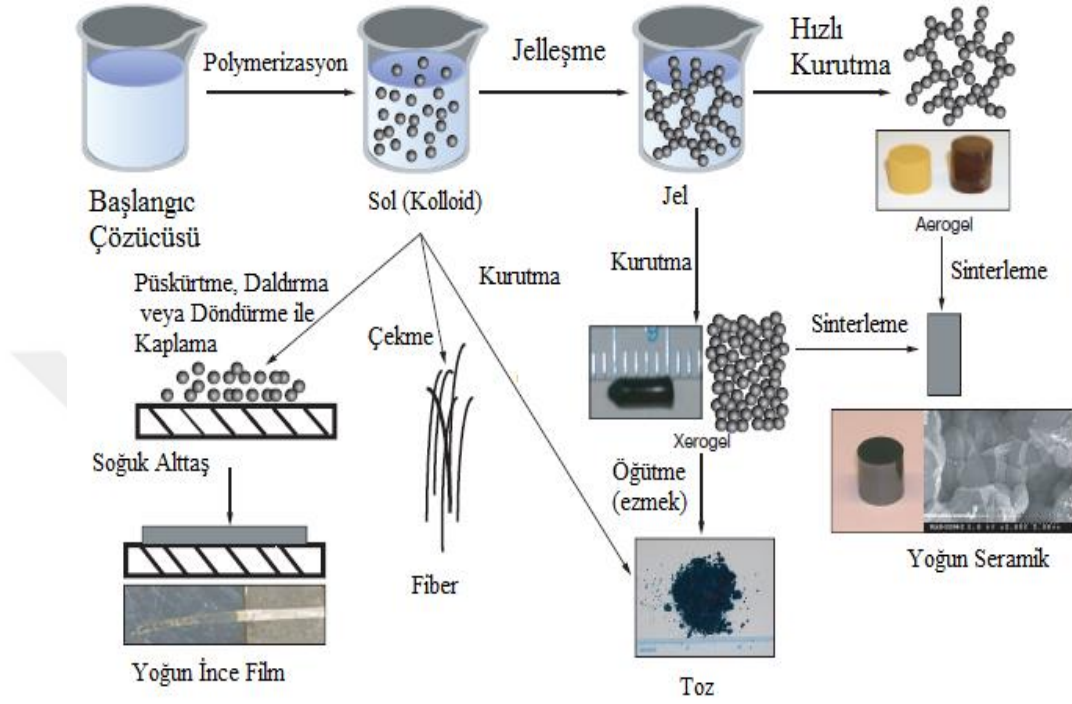
1.4.2.a. Sol-Jel yöntemi

Sol-jel yöntemi, ince film elde etmek için oldukça kullanışlı bir yöntemdir. Genel olarak sol-jel sürecinde sistem sıvı fazdan (Sol) katı faza (Jel) geçiş yapar. Bu yöntemle birçok seramik ve cam malzeme üretmek mümkündür.

Yöntemin Avantajları: Bu yöntemle kaplanarak elde edilmiş filmlerin kalınlığı yüzeyin her yerinde aynıdır ve homojen bir kaplama elde edilir. Saf ve homojen filmlerin düşük ısılarda hazırlanabilmesi enerji tasarrufu sağlar, hazırlanan ortamla etkileşimde bulunmaz ve her türlü geometrik şekle sahip malzemeler üzerine bu yöntemle kaplama yapılabilir. En büyük avantajı ise, kaplanan filmin mikro yapısının kolayca kontrol edilebilir olmasıdır. Bu yöntem ile gözenekli yapı elde edilebildiği için düşük kırılma indisli filmler yapmak mümkündür. Bunun yanı sıra çok katlı kaplama yapmakta mümkün olup yöntem, cismin geometrisi ile sınırlı değildir.

Yöntemin Dezavantajı: Bunlardan bazıları; malzemenin maliyeti yüksektir ve kaplama sırasında malzeme kaybı fazla olur. Ayrıca kullanılan kimyasallar sağlığa zararlı olabilir ve filmlerde çözelti kalma olasılığı yüksektir.

İnce film kaplamalarında kullanılan Sol-jel yönteminin işlem basamakları Şekil 1.13’de verilmiştir.

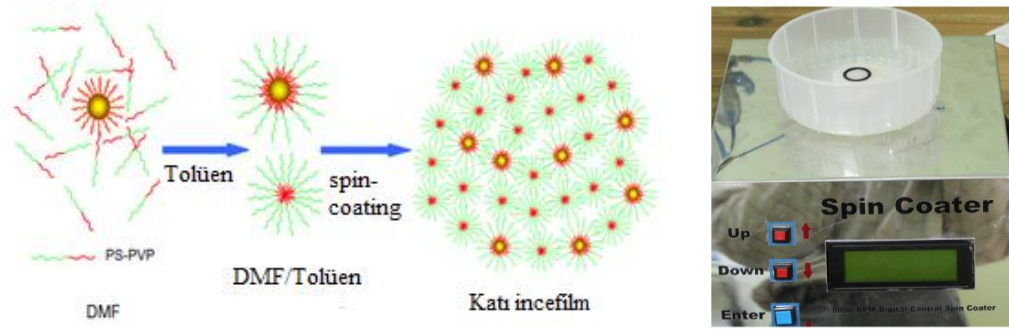


Şekil 1.13. Sol-jel kaplama işlem aşamaları (Sönmezoğlu vd 2012)

Sol-jel işleminde, jelleşme öncesi akışkan sol veya çözelti herhangi bir yüzey üzerine yaygın olarak kullanılan döndürme, daldırma ve püskürtme teknikleriyle kaplanabilir.

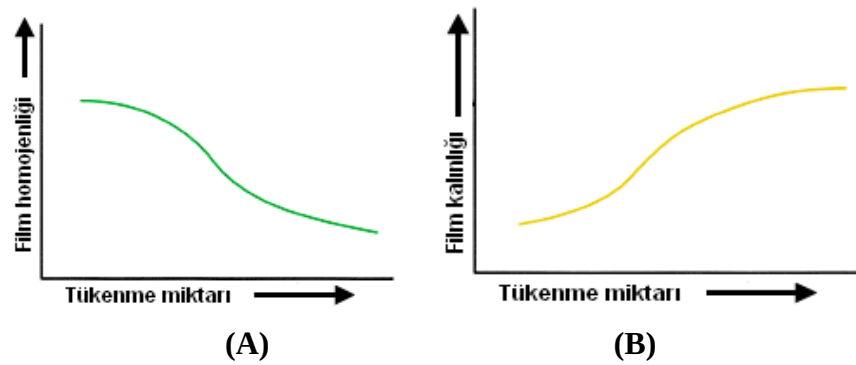
1.4.2.b. Döndürme ile kaplama yöntemi (Spin coating)

Bu yöntemle, polimerli sol çözeltisini bir sert bir tabaka veya şeffaf tabaka üzerine ince film kaplaması yapabiliriz (Şekil 1.14).



Şekil 1.14. Spin coating yöntemi, çözeltideki parçacıkların bir yere yığılmasına neden olur (Meral 2009)

Bu işlem için önce kullanılan altlık malzeme daha küçük boyutlarda kesilir. Döndürme işlemi ile film kaplama 4 safhaya ayrılabilir. Bu safhalar: 1.kaplama, 2.döndürme, 3.döndürmeyi sonlandırma ve 4. buharlaştırmadır. 1.Kaplama safhasında yüzey üzerine bir miktar sıvı dökülür. Çözeltinin konsantrasyonuna göre yüzeyin bir kısmı ya da hepsi kaplanır çözeltinin viskozitesi ve konsantrasyonu filmin kalınlığını etkiler. Film homojenliği ve tüketme miktarı ters orantılıdır. Film kalınlığı ve tüketme miktarı doğru orantılıdır. Film kalınlığı çözelti tipini de etkiler (Şekil 1.15).



Şekil 1.15. (A) Tükenme miktarının filmin homojenliğine etkisi (B)Tükenme miktarının filmin kalınlığına etkisi (Brewer 1998)

2. Döndürmede ise, sıvı merkezci kuvvet nedeni ile radyan bir şekilde taşıyıcı yüzeyin dışına doğru akar. Döndürme sonunda, fazla olan sıvı, taşıyıcı yüzeyinden taşarak yüzeyi terk eder. Film kalınlığının azalması ile yüzeyden taşan sıvının miktarı azalır. Bu

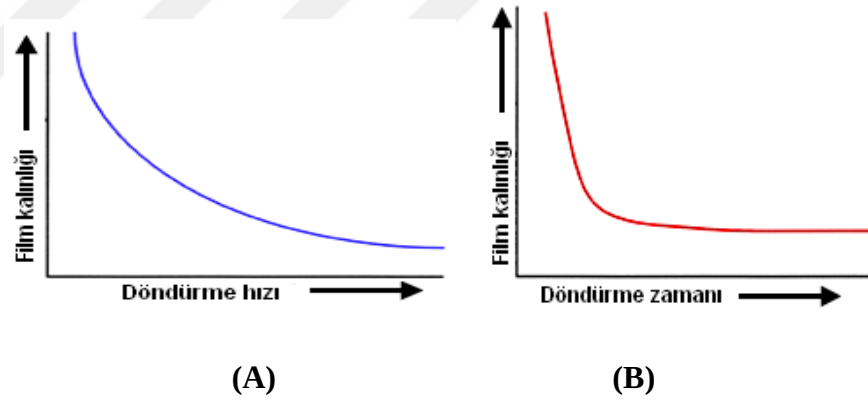
olayın nedeni filmin incelmesi ile akışkanlığa karşı olan direncin büyümesi olarak açıklanabilir. Aynı zamanda uçucu olmayan madde konsantrasyonundaki artış, akışkanlığa karşı direncin artmasına sebep olur.

Döndürmenin hızı ve çözeltinin konsantrasyonu Denklem (1.15) da gösterilmiştir.

$$d = AC_n\omega^{-\alpha} \quad (1.15)$$

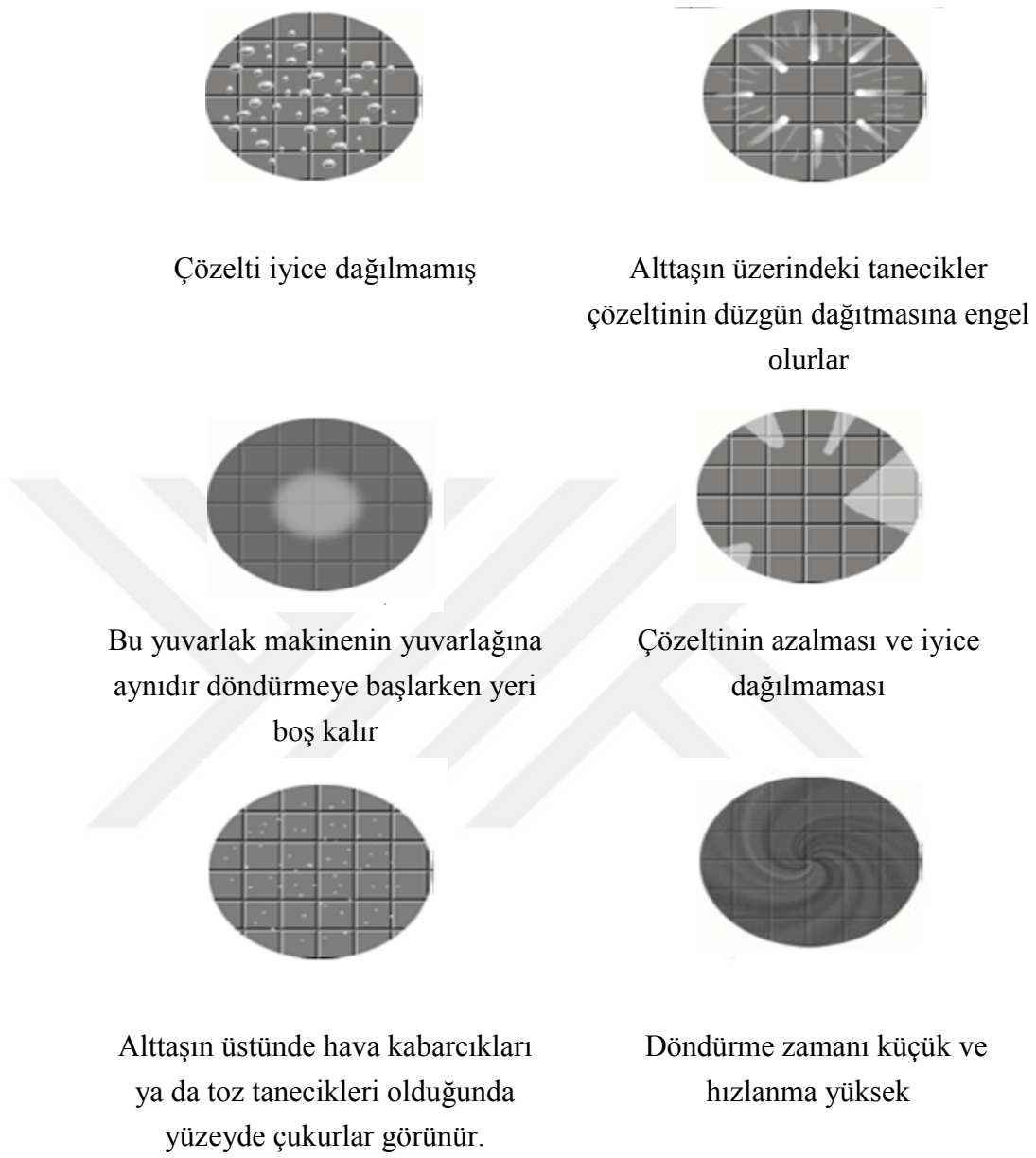
Bu denklemde; d:film kalınlığı C_n : çözünen bileşiğin konsantrasyonu ω :döndürme hızı A, α : Tecrübelerle dayalı olarak alınan bir sabitler, çoğunlukla $\alpha = -0,5$ dir.

Döndürme zamanı ve hızı filmin kalınlığını etkiler (Şekil 1.16).



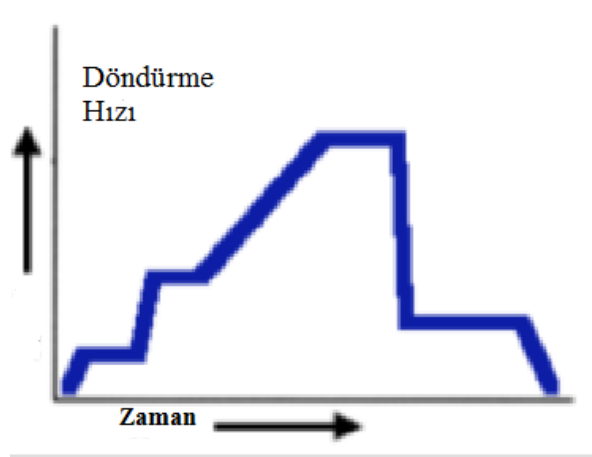
Şekil 1.16. (A) Filmin kalınlığına döndürme hızının etkisi (B) Filmin kalınlığına döndürme zamanının etkisi (Brewer 1998)

Döndürerek kaplama işlemlerinde bazı problemlerden dolayı istenilen nitelikte filmler hazırlanamayabilir. Döndürerek kaplanan filmlerde rastlanan bazı istenmeyen durumlar aşağıda verilmiştir (Şekil 1.17).



Şekil 1.17. Döndürerek kaplama işlemlerinde bazı problemler (Weigandt 2012)

3. Döndürmeyi sonlandırma ise, döndürmede hızlandırma ve durdurma aşağıdaki programa göre yapılması önerilmektedir (Şekil 1.18).



Şekil 1.18. Film oluştururken döndürme ve hızlandırma için önerilen program (Brewer 1998)

4. Buharlaştırma; buharlaşma safhası filmlerin incelmesindeki son ve en önemli safhadır.

Döndürme ile kaplamanın bir avantajı, film oluşurken yüzeyde oluşmaya başlayan filmin düzgün bir şekilde dağılmasıdır. Bunun sonucu olarak film kalınlığı, yüzey boyunca homojen bir özellik gösterir. Solün viskozitesi değişmedikçe film kalınlığı aynı kalır.

Film kalınlığının düzgün olmasında iki ana kuvvet etkindir;

1. taşıyıcı üzerine damlatılan sıvının radyan bir şekilde dışa doğru akmasına neden olan merkezci kuvvet
2. ters yöne doğru olan sürtünme kuvvetidir.

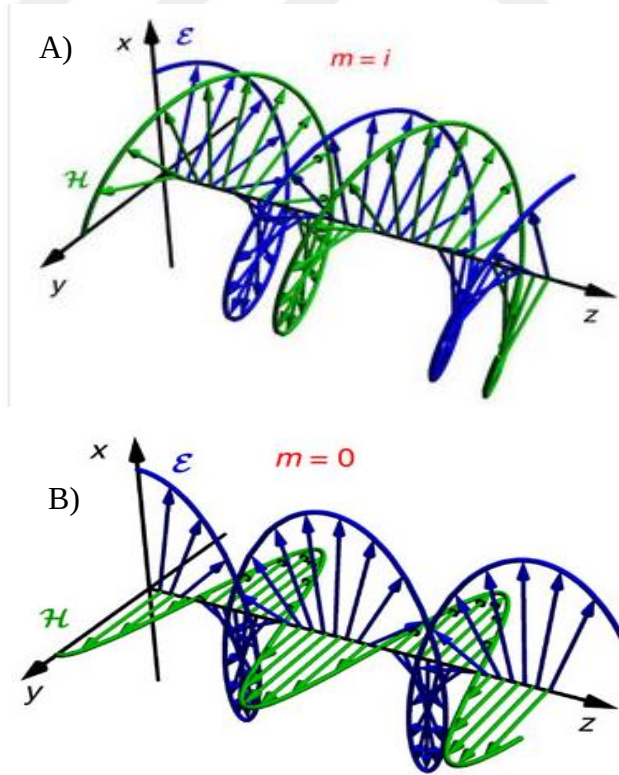
Döndürme safhasındaki merkezci kuvvet, yer çekim kuvvetinin ihmal edilmesine sebep olur. Böylece filmin incelme aşamasında sadece merkezci kuvvet vardır.

1.5. Işık-madde etkileşimi

1.5.1. Işık özellikleri

Elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşmesi sonucunda gerçekleşecek olaylar spektroskopik yöntemlerle anlaşılır. Bu nedenle ışığın özelliklerinin bilinmesi gerekir. Işık dalga tabiatında olup sinüzoidal hareket eder ve belli bir enerjiye sahiptir (Skoog *et al.* 1998). Işığın çifte tabiatlı olduğu (hem dalga hem de tanecik tabiatında) 1930'lu yıllarda kabul edilmiştir (McQuarrie 1983).

Şekil 1.19'da gösterildiği gibi elektromanyetik radyasyonda elektrik alan vektörü ile manyetik alan vektörü bir birlerine dik olup bunlar da yayılma yönüne diktirler.

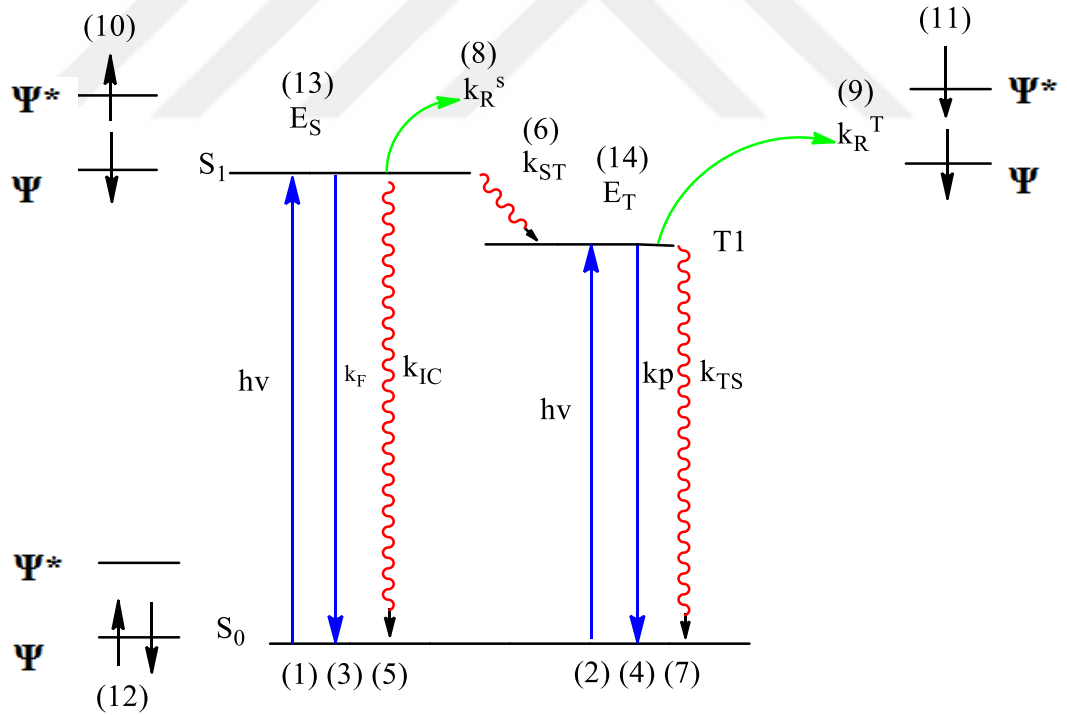


Şekil 1.19. A) Işığın yayılmasının üç boyutlu temsili gösterimi B) Işığın vektörlerinin resmi: XZ ve YZ düzlemlerinde temsili gösterimi

1.5.2. Perrin-Jablonski diyagramı

Elektronik olarak uyarılmış moleküllerde, fotofiziksel veya fotokimyasal prosesler meydana gelir. Absorpsiyon olayı, molekülün dipol momenti ile radyasyonun elektrik alan vektörü etkileştiği zaman gerçekleşir. Absorpsiyon olayında, temel elektronik enerji seviyesindeki valans elektronlar, uyarılmış elektronik seviyesine geçer. Absorpsiyon sonucunda molekül uyarılır. Uyarılmış molekül, temel hale geçmek için aldığı enerjiyi çevresine ısı, floresans veya fosforesans ışınması yaparak verir (Valeur 2001).

Bir molekülün absorpsiyon ve emisyon olayları Jablonski diyagramında gösterilmiştir. Bu diyagram, kısaca aşağıdaki gibidir (Şekil 1.20).



Şekil 1.20. Perrin-Jablonski diyagramı (Valeur 2001)

Fotofiziksel radyasyon prosesleri yaygın olarak Şekil 1.20’de verilen numaralarına göre şöyle açıklanabilir;

1) Singlet temel halden singlet uyarılmış hale olan geçiştir. Bu geçiş spektroskopik olarak müsaade edilen geçiştir. Bu basamak singlet-singlet basamağı olup Denklem (1.16)'da verilmiştir.



Zaman bakımından bu geçiş 10^{-15} saniyelik bir zamanda gerçekleşmektedir.

2) Yasaklanmış olan singlet-triplet absorpsiyonudur. Bu olay gerçekleşmesi çok zayıf bir ihtimal taşımaktadır ve nadiren gerçekleşebilir (Denklem 1.17).



3) Bu basamak müsaade edilen singlet-singlet emisyonudur. Bu proses floresans olarak adlandırılır. Cihazların algılayabileceği, radyasyonlu bir geçiş basamağıdır (Denklem 1.18).



Bu olay yaklaşık 10^{-8} saniyelik bir zamanda gerçekleşir. Bu ışımalı geçişin hız sabiti ise k_r şeklinde verilir.

4) Yasaklanmış veya triplet-singlet emisyon basamağıdır. Bu geçiş elektronun spin değiştirmesi nedeniyle bakımından yasaklanmış geçiştir. Bu durum bir istisna oluşturmaktadır. Çünkü bir molekül uyarılmış singlet halden bir kez triplet uyarılmış hale geçiş yaptığında temel hale dönmek için takip edeceği yol çok sınırlıdır. Yani bu basamaktan temel hale geçmek zorunda kalabilir (bazı istisnalar hariç). Bu geçiş ışımalı bir geçiş olduğundan fosforesans olarak adlandırılır (Denklem 1.19).



Bu ışıma müsaadesiz bir geçiş olduğundan daha uzun zaman diliminde yani 10^{-4} saniye ile 1 saniye aralığında gerçekleşir. Böyle bir ışımalı prosesin hız sabiti ' k_p ' ile verilmektedir.

5) İç dönüşüm prosesi; ışımasız bir prostestir. Çoğunlukla uyarılmış elektronik enerji seviyesinin ($S_2 \rightarrow S_1$) titreşim enerji seviyeleri (v) arasında gerçekleşir. Bazen de Şekil 1.20'de gösterildiği gibi moleküler sistem S_1 enerji seviyesinden temel hale (S_0) ışımasız geçiş yapabilir (Denklem 1.20).



Bu olay genelde 10^{-12} saniyelik bir zamanda gerçekleşir. Bu radyasyonsuz geçiş olayının hız sabiti k_{IC} veya k_{nr} şeklinde ifade edilir. (nr: radyasyonsuz (*nonradiative*)) geçişi temsil etmektedir. İç dönüşüm olayı izomerleşme özelliği olan veya rezonans moleküler sistemlerde rastlanılan bir durumdur.

6) Sistemler arası geçiş (intersystem crossing). Bu proses ışımasız olarak gerçekleşen bir olaydır. Bu proses gerçekte yasaklanmış bir geçiş şeklidir. Çünkü moleküller sistem singlet uyarılmış halden (S_1) triplet uyarılmış hale (T_1) geçerken elektron spin değişimi gerçekleşmektedir. Bu olayın gerçekleşmesinde moleküler yapının etkisinin önemi büyüktür. Bunun yanında molekülde bulunan ağır atomlar (F, Cl, Br, I, gibi) triplet hale geçişi kolaylaştırılmaktadır. Buna ilaveten bazı inorganik bileşiklerin yapılarında geçiş elementleri (Mn, Fe, Ni, Cu, Zn gibi) ligant halinde mevcuttur. Bu bileşikler de $S_1 \rightarrow T_1$ geçişleri oldukça yaygındır. Bu proses Denklem (1.21) ile gösterilmiştir.



Sistemler arası geçiş olayının hız sabiti k_{ST} veya k_{ISC} şeklinde gösterilir.

7) Bir diğer sistemler arası geçiş olayı ise triplet uyarılmış halden (T_1) singlet temel hale (S_0) olan geçişle gerçekleşebilir (Denklem 1.22).

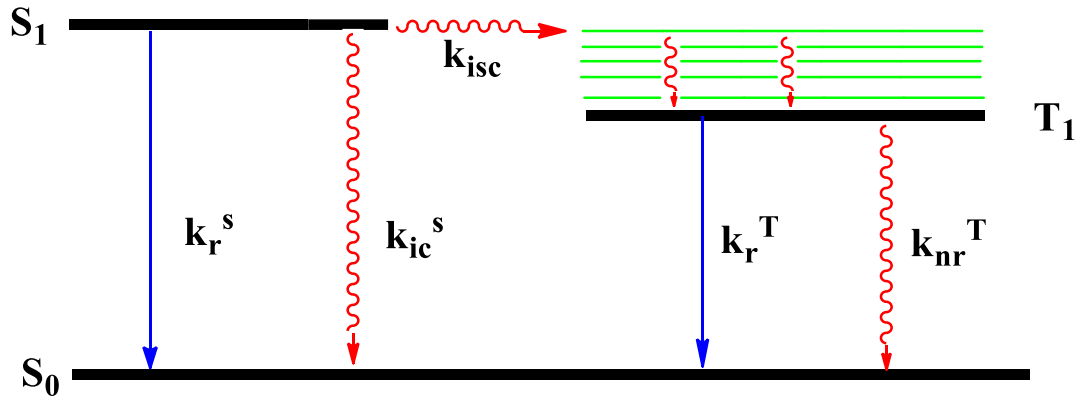


Bu prosesin hız sabiti k_{TS} veya k_{ISC} şeklindedir. Bu basamağın gerçekleşme ihtimali diğer $S_1 \rightarrow T_1$ basamağa kıyasla çok daha düşüktür. Bu basamakta moleküler sistemler çoğunlukla ışımalı bir geçişle temel hale dönerler.

8) Eğer moleküler sistem elektromanyetik radyasyonu absorpladıktan sonra S_1 halinde bir kimyasal reaksiyona maruz kalıyor ve sonuçta başka bir kimyasal yapıda ve temel haldeki farklı bir moleküle dönüşüyorsa bu prosesin hız sabiti K_R^S şeklinde ifade edilmektedir.

9) Aynı Şekilde triplet uyarılmış haldeki (T_1) moleküler yapı, bir kimyasal reaksiyona maruz kalıyor ve sonuçta başka bir kimyasal yapıda ve temel haldeki başka bir moleküle dönüşüyorsa böyle bir olayın hız sabiti K_R^T şeklinde ifade edilmektedir (Onganer 2009).

1.5.3. Sonlandırıcı proseslerin hız sabitleri



Şekil 1.21. Jablonski diyagramında fotofiziksel proseslerin hız sabitlerinin gösterimi (Valeur 2001)

Proseslerin hız sabitleri Şekil 1.21’de yazılmış olup aşağıda açıklanmıştır. Şekilde dalgalı çizgiler, ışımasız geçişleri, düz çizgiler ise ışımalı geçişleri temsil etmektedir.

k_r^S : floresans prosesin hız sabiti ($S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$)

k_{ic}^S : İç dönüşüm prosesin hız sabiti ($S_1 \rightarrow S_0 + IsI$)

k_{isc} : Sistemler arası geçiş(intersystem crossing) hız sabiti ($S_1 \rightarrow T_1$)

$k_{nr}^S = k_{ic}^S + k_{isc}$ ışımasız son iki deaktivasyon prosesi hız sabitlerinin toplamı (Denklem 1.23).

k_r^T : fosforesans prosesin hız sabiti ($T_1 \rightarrow S_0 + h\nu'$)

k_{nr}^T : ışımasız deaktivasyon prosesin hız sabiti ($T_1 \rightarrow S_0 + IsI$)

Sıvı ortamda bir A maddesinin elektromanyetik ışımayla uyarılması, A^* oluşmasına neden olacaktır. $[A]$: A’nın konsantrasyonunu ve $[A^*]$: Işığı absorbe eden moleküllerin konsantrasyonunu temsil etmesi durumunda; $[A^*]$ ’nın deaktivasyon prosesi birinci dereceden bir kinetiğe sahip olup, Denklem (1.23) ile verilmiştir.

$$\frac{-d[A^*]}{dt} = (k_r^S + k_{nr}^S)[A^*] \quad (1.23)$$

$[A^*]_0$ uyarılmış moleküllerin başlangıç anında ($t=0$) konsantrasyonu ise diferansiyel Denklem (1.23)’ün çözümünden, Denklem(1.24) elde edilir. Bu denklemdeki τ_s ise Denklem (1.25) ile tanımlanmıştır.

$$[A^*] = [A^*]_0 e^{-\frac{t}{\tau_s}} \quad (1.24)$$

$$\tau_s = \frac{1}{k_r^s + k_{nr}^s} \quad (1.25)$$

Burada τ_s : S_1 seviyesinin deaktivasyon zamanını (lifetime) ifade eder.

Einstein Kuralına göre bir mol uyarılmış molekül, bir mol foton oluşturabilir (Denklem 1.26).

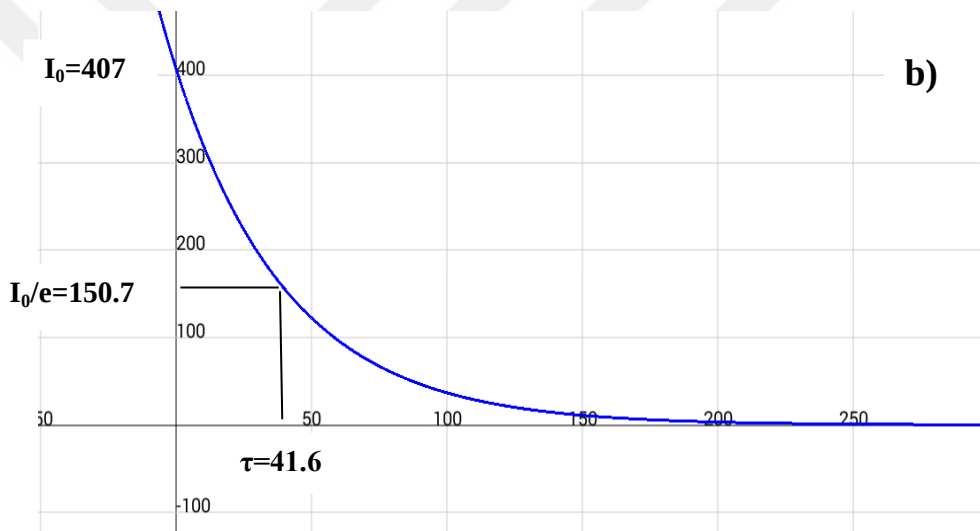
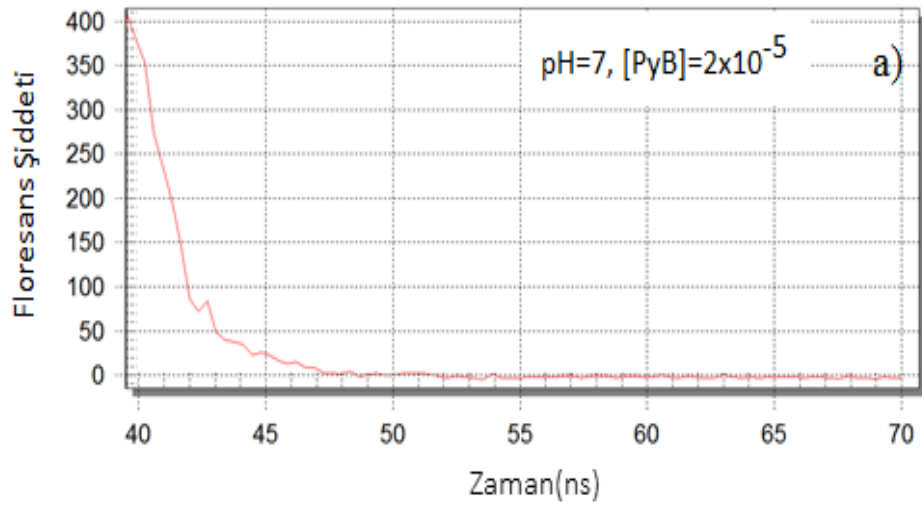


Buna göre floresans şiddeti i_f zaman içinde $[A^*]$ orantılıdır. Bu orantı Denklem (1.27)'de gösterilmiştir. Floresans ömür ise Denklem (1.28)'de verilmiştir.

$$I_f(t) = k_r^s [A^*] = k_r^s [A^*]_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) \quad (1.27)$$

$$\langle t \rangle = \frac{\sum_i t_i I_f(t)}{\sum_i I_f(t)} \Rightarrow \langle t \rangle = \frac{\int_0^\infty t I_f(t) dt}{\int_0^\infty I_f(t) dt} = \tau \quad (1.28)$$

Şekil 1.22'de floresans şiddetin zamana göre diagramı deneysel ve teorik olarak çizilmiştir. Şekilde verilen örnek $2,0 \times 10^{-5}$ M'lık PyB bileşiği olup, ortam pH'sı 7'dir.



Şekil 1.22. Floresans şiddetinin zamana karşı grafiği

a) Deneysel b) Teorik çizim (Deneysel veriler teorik verilerle örtüşmektedir) (Valeur 2001)

Denklem (1.27)'den faydalanarak, deneysel verilerin kullanımı için denklem aşağıdaki gibi yazılabilir.

$$I = I_0 e^{\frac{-t}{\tau}}$$

Bu denklem yardımıyla floresans ömür belirlenebilir.

1.5.4. Floresans kuantum verimi (Φ_f)

İlgilenilen molekül tarafından salınan foton sayısının (S_F), yine aynı molekül tarafından absorplanan foton sayısına (A_F) oranıdır (Denklem 1.29).

$$\Phi_F = \frac{S_F}{A_F} \quad (1.29)$$

Bu oran esas alındığından saf bir sistem (yani reaksiyonların olmadığı) için, floresans özelliği olan bir bileşiğin floresans kuantum verimi (Φ_F), çözücü ve ortamın bir fonksiyonu olarak, $0 \leq \Phi_F \leq 1$ aralığında olmak mecburiyetindedir.

Saf bir sistem (yani reaksiyonların olmadığı) kuantum verimleri, Parker-Rees metodu ile belirlenebilir. Bu metodun en önemli özelliği bir standart bileşiğine ihtiyaç duyulmasıdır. Standart bileşikten kasıt, fotofiziksel özellikleri iyi belirlenmiş bir kimyasal madde olmasıdır. Bu fotofiziksel özelliklerin başında bileşiğin kuantum veriminin çeşitli şartlara göre en iyi şekilde karakterize edilmiş olmasıdır.

Standart bileşikte aranan özelliklerden önemlileri:

- 1-Her çözücüde aynı Φ_f sahip olması veya bu değerler çözücülere göre doğru bir şekilde belirlenmiş olmalı.
- 2- Φ_f sıcaklıktan bağımsız olmalı.
- 3-Kuantum verimini belirlemek istediğimiz bileşikle yaklaşık aynı bölge aralığında absorpsiyon ve floresans spektrumlarına sahip olmalıdır.

Parker-Rees metoduna göre kuantum verimi aşağıdaki denklem (1.30) ile belirlenebilir.

$$\Phi_s = \Phi_r \left(\frac{D_s}{D_r} \right) \left(\frac{n_s^2}{n_r^2} \right) \left(\frac{1 - 10^{-OD_r}}{1 - 10^{-OD_s}} \right) \quad (1.30)$$

Bu denklemde; r: standart bileşik (referans)

s: numune bileşik (sample)

D: Düzeltilmiş floresans spektrumlarının alanı

OD: Uyarılma dalga boyundaki optik yoğunluk veya absorbansın değerini temsil etmektedir.

$(\frac{n_s^2}{n_r^2})$: kullanılan çözücülerin kırılma indislerinin oranının karesi.

Floresans kuantum verimiyle floresans ömrü arasında matematiksel ilişki Denklem (1.31) ile ifade edilmektedir.

$$\Phi_f = \frac{k_r^s}{k_r^s + k_{nr}^s} = k_r^s \cdot \tau_s \rightarrow \tau_s = \frac{\Phi_f}{k_r^s} \quad (1.31)$$

Burada k_r radyasyonlu geçişin hız sabitidir. k_r 'nin değeri Strikler – Berg metodundan bulunabilir (Valeur 2001). Bu metotla belirlenen floresans ömründe %10'lük bir hata payı olabilir. Bu metot, çok gelişmiş cihazlara ihtiyaç duymayan, fotofizik çalışmalarında kullanabilecek bir metottur. Bunun yanında direkt ölçümlerle bileşiklerin τ_f değerleri belirlenebilir. Bunun için gelişmiş sistemlere ihtiyaç vardır. Bu metotlardan bazıları; faz modülasyon tekniği (*phase modulation*), foton – sayma (*photon counting*), pulse ve *Boxcar* metodudur. Bu metotlardan en kullanışlı olan foton sayma ve puls metodudur. Bu yollarla ölçüm yapabilmek için gelişmiş lazer sistemlerine ihtiyaç vardır. Bu tez çalışmasında puls tekniğinden faydalanılmıştır.

1.6. Adsorpsiyon İzotermi

Adsorbentin adsorplama kapasitesinin belirlenmesinde izotermi son derece önem taşımaktadır. Adsorpsiyonun gerçekleştiği yüzey tek tabaka veya çok tabakalı bir faza sahip olabilir. Bunu belirleyebilmek için Langmuir ve Freundlich adsorpsiyon izotermine ait eşitlikler kullanılarak, bu eşitlikler deneysel verilere uygulanabilir.

Freundlich adsorpsiyon izotermine ait eşitlik Denklem (1.32)'de verilmiştir.

$$\log q_e = \log K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \log C_e \quad (1.32)$$

Burada;

C_e : Adsorpsiyon sonucu çözeltide kalan maddenin dengedeki konsantrasyonu (mg/L),

q_e : Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

K_F : Deneysel olarak hesaplanan adsorpsiyon kapasitesi,

n : Adsorpsiyon yoğunluğuyla ilgili bir sabit.

Log q_e değerinin, log C_e değerine karşı değişiminin grafiğe geçirilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi $1/n$ değerini verirken, kesim noktası da log K_F değerini verecektir.

Langmuir adsorpsiyon izotermine ait eşitlik Denklem (1.33)'de verilmiştir.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \cdot q_m} \quad (1.33)$$

Burada;

C_e : Adsorpsiyon sonucu çözeltide kalan maddenin dengedeki konsantrasyonu (mg/L),

q_e : Adsorbentin birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

K_L : Adsorpsiyon enerjisini ifade eden Langmuir sabiti (L/mg),

q_m : Tek tabaka maksimum adsorpsiyon kapasitesini veren Langmuir sabiti (mg/g).

C_e/q_e değerinin, C_e değerine karşı değişiminin grafiğe geçirilmesiyle ortaya çıkan doğrunun eğimi $1/q_m$ değerini verirken, kesim noktası da $1/K_L \cdot q_m$ değerini verecektir.

1.7. Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon prosesinin kontrol mekanizmasının analizi ve adsorbentin davranışının belirlenmesi için yalancı I. ve II. dereceden adsorpsiyon kinetik modelleri eşitlikleri kullanılmaktadır.

1.7.1. Yalancı I. derece modeli

Bu modeli ilk olarak Lagergren 1898’de katı-sıvı faz adsorpsiyonu için tanımlamıştır. Lagergren’in okzalik asit ve malonik asitin aktif karbon üzerine adsorpsiyonunda aşağıdaki eşitliği (Denklemler 1.34) kullanarak bilinen ilk adsorpsiyon kapasitesine bağlı hız denklemini ortaya çıkardığı düşünülmektedir. Bu kinetik model yalancı I. Derece olarak isimlendirilmiştir (Lagergren 1898).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad (1.34)$$

Burada;

q_e : Denge anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : t zamanında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

t: Süre (dak.)

k_1 : Yalancı I. derece hız sabiti (dak^{-1})

t’ye karşılık $\log(q_e - q_t)$ grafiğe geçirildiğinde, eğimden yalancı I. derece hız sabiti (k_1) bulunur.

1.7.2. Yalancı II. derece modeli

Yalancı ikinci dereceden kinetik model, Ho ve McKay tarafından geliştirilmiş olup aşağıdaki eşitlikle gösterilir (Ho and McKay 1999). Bu kinetik model, adsorpsiyon kapasitesinden bağımsız olup adsorpsiyon hızına bağımlıdır (Ho and McKay 2000). Denklem (1.35) bu model için hız denklemini ifade etmektedir.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (1.35)$$

Burada; q_e : Denge anında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

q_t : t zamanında birim adsorban başına adsorplanan madde miktarı (mg/g)

t: Süre (dak.)

k_2 : Yalancı II. derece hız sabiti (g/mg.dak)

Hız sabiti k_2 ve teorik q_e değerleri sırasıyla, t/q_t 'nin t'ye karşı çizilen grafiğinin kesim noktasından ve eğiminden q_e ve k_2 hesaplanır.

Çalışmamızın amacı, düşük boyar madde konsantrasyonlarında ($1,0 \times 10^{-6}$ M – $2,0 \times 10^{-5}$ M) kil ile etkileşiminin sonucunda meydana gelen agregasyonu incelemektir. Bu amaçla farklı boyar madde konsantrasyonlarında, farklı bekleme sürelerinde ve farklı pH'larda hazırlanan örneklerin, absorpsiyon ve emisyon spektrumları alınacaktır. Ayrıca tüm numuneler için floresans yaşam ömrü ölçümleri de yapılacaktır. Denemelerde kil olarak kullanılan bentonit ile PyB boyar madde bileşiğinin etkileşimi, hem sıvı ortamda hem de ince filmlerde spektroskopik tekniklerle incelenecektir. Bu etkileşim neticesinde oluşan agregatın türü ve onun fotofiziksel karakterizasyonu yapılacaktır. Bunun için Kil/PyB etkileşimi moleküler absorpsiyon, floresans, zamana bağlı floresans, XRD ve FTIR yöntemleriyle incelenecektir. Morfolojik değişiklik SEM tekniği ile karakterize edilecektir. Ayrıca, oluşturulan Kil/PyB ince filmlerin farklı çözücülere olan tepkileri incelenecek ve çözücü polaritesine göre agregat pikinin nasıl değiştiği gözlenecektir.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

CI Acid Red 138 ve ilgili boyaların, totomerik davranışına göre spektral özellikleri araştırıldı. Açıklanan teorik modelde sıcaklık ve konsantrasyon, parametreler olarak göz önüne alınmıştır. H-formunun ve ilgili H-dimerinin absorpsiyon spektrumu, dimerdeki moleküller arasındaki uzaklık R (5.3 Å) ve geçiş dipol momentlerin arasındaki açıyla (56°) birlikte yapısal parametreler hesaplanmıştır (Iijima *et al.* 1997) (Cited: 17, Dyes and Pigments, Impact Factor: 3,7).

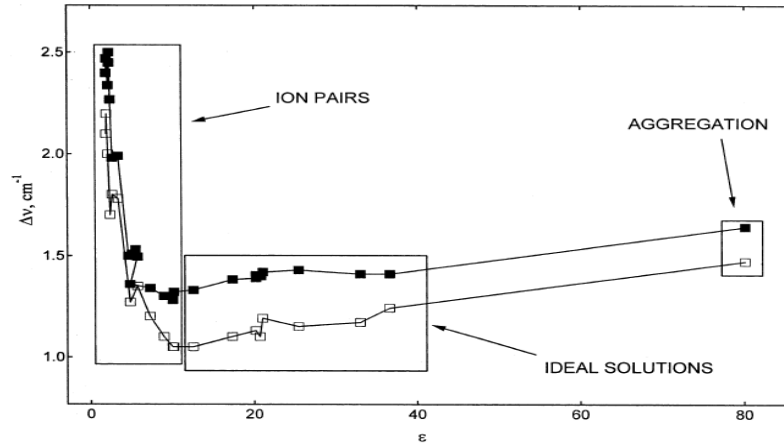
Absorpsiyon ve floresans spektroskopisi tekniklerini Rhodamine 3B'nin laponit (kil) partiküllerinin üzerine adsorpsiyonunu sulu süspansiyon sisteminde incelemek için uygulanmıştır. Kil üzerine adsorplanan boyar madde moleküllerinde, agregasyon olayı gözlenmiştir. Rhodamine 3B'nin monomer ve agregatları kilin hem dış hem iç yüzeylerine adsorbe olmakta, yüzeylere adsorbe olan miktar boyanın konsantrasyonuna ve boya moleküllerinin kil partiküllerine etkileşme zamanına bağlıdır. Rhodamine 3B'nin kilin iç yüzlerine adsorbe olmasından dolayı dimer ve trimer agregatlar oluşmuş ve bu agregat formunun yapısı baş-kuyruk olarak belirlenmiştir. Önceki çalışmaları olan Rhodamine 6G / Laponit sisteminin sonuçları ile karşılaştırarak açıklamışlardır. Buna göre boyalar hidrofob olduğu için Laponit tarafından adsorbe edilmiş, boyar madde molekülleri kendi aralarında etkileşerek agregat yapısı oluşturmuştur (Arbeloa *et al.* 1998) (Cited: 47, Langmuir, Impact Factor: 4,2).

Monomer ve dimer dengesi çeşitli katyonik boyar madde molekülleri için UV-Vis spektroskopisi yöntemiyle incelenmiştir. Absorpsiyon spektrumundan alınan deneysel veriler analiz edilmiş, monomer ve dimer spektrumları birbirlerinden ayrıştırılmış ve bunların incelenmesi sonucu farklı iki metot ile monomer-dimer denge sabiti hesaplanmıştır (Antonov *et al.* 1999) (Cited: 166, Talanta, Impact Factor: 3,7).

Farklı çözücülerde ve boyar madde moleküllerinin farklı konsantrasyonlarında UV-Vis absorpsiyon spektrumları elde edilmiştir. *Crystal violet* ve *ethyl violet* spektrumları,

çözücü polaritesi ve boyar madde konsantrasyonundan etkilendiği bulunmuştur. Çözücü ve çözünenin konsantrasyonu iki parametreyle değişmiştir. Bunlardan biri absorpsiyon spektrumunun maksimum dalga boyu ($\lambda_{\max}$), diğeri ise absorpsiyon spektrumunda dimer ve monomerin maksimum dalga boylarının birbirlerinden olan uzaklıklarıdır. Çözücünün dielektrik sabiti ve çözünenin farklı konsantrasyonların tepkisi, $\lambda_{\max}$ ve $\Delta\nu$ parametreleri, en son iki halde gösterilebilir; çift iyon ve agregasyon. Çözücünün dielektrik sabiti $\varepsilon < 10$ olduğunda çift iyon oluşur ve $\Delta\nu$ artarken, $\lambda_{\max}$ kırmızı bölgeye kayma gösterir. Çözücünün dielektrik sabiti $\varepsilon > 40$ olduğunda agregat oluşmuş ve $\Delta\nu$ az miktarda artmış ve $\lambda_{\max}$ maviye bölgeye kaymıştır. Çözücünün dielektrik sabiti $10 < \varepsilon < 40$ olduğunda $\lambda_{\max}$ parametresi elde edilen miktarların aralığında olacağı belirlenmiştir (Şekil 2.1).

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_{\max \text{ dimer}}} - \frac{1}{\lambda_{\max \text{ monomer}}}$$



Şekil 2.1 Çözeltinin polaritesine göre $\Delta\bar{\nu}$ 'nin tepkisi (Oliveira 2002)
(Cited: 43, Spectrochimica Acta Part A, Impact Factor: 2,5)

Kil yüzeylerine adsorbe edilen katyonik boyaların optik özelliklerine ilişkin teoriler ayrıntılı olarak analiz edilmiştir. Montmorillonit dispersiyonlarında metilen mavisinin (MB) agregasyonun araştırılması, absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Boyar moleküllerinin agregasyonu üzerine boya/kil oranı ve Montmorillonit şişme özelliğinin etkisinin kil tabakasının yüküne bağlılığı

araştırılmıştır. Kilin şişme özelliği ve boyanın konsantrasyonu, agregasyonda önemsizdir. Kil tabakaların yükü taze hazırlanmış MB/Montmorillonit dispersiyonlarında boyanın agregasyonun kapsamını ve türünü belirler. Zamanla spektrumlarda boyanın H-agregat bandında (570 nm'ye yakın bant), monomerinde (660 nm), dimerinde (605 nm) ve J-agregatında (760 nm) değişiklikler gözlemlenmiştir. Boya moleküllerinin agregatları, boya moleküllerinin kil parçacıklarının çevresine yaklaşmasından oluşmuştur. Başlangıçta oluşan türlerin kapsamı ve türü, kil tabakalarının yükünden etkilenmiştir. Oluşan katyonik boya agregatı tarif edildiği gibi kil yüzeyine ulaştıktan sonra, ayrışır ve yeniden düzenlenir. Katyonik boya kimyasal dengeye ulaşmak için, yük dağılımının bir etkisi olarak kil partikülleri ile etkileşerek agregatın yapısını değiştirmeye başlamıştır (Bujdák and Iyi 2002) (Cited: 78, Clay Minerals, Impact Factor: 1,108).

Boya molekülü (MB)'nin farklı kil süspansiyonlarındaki spektroskopik davranışı incelenmiştir. Farklı killerde yük yoğunluğu yapı konusundan farklı olduğundan, parçacıkların adsorpsiyon özellikleri farklı olmuş ve o nedenle boya molekülünün spektroskopik özelliği değişmiştir. SAz-1 ve SCa-3 gibi daha yüksek yük yoğunluğuna sahip killeri, daha yüksek agregasyona neden olurlar. Daha uzun sürelerde de agregasyon da bir değişiklik göstermezler. Böylece zamanla herhangi bir değişiklik olmaksızın, sadece ~ 570 nm'de agregat piki gözlemlenmiştir. Bunun nedeni, bir taraftan, parçacıkların büyük olmasından onların adsorpsiyonu için mevcut yüzey alanını azalmıştır, Buna ek olarak, kil tabakaları, daha sıkı bir şekilde tutulduğunda, birbirinden ayrılmayıp ve boya molekülleri tabakaların arasına girmeyi engellemesi şeklinde açıklanmıştır. Öte yandan, daha düşük bir yük yoğunluğuna sahip olan kil, SWy-1, tamamen farklı bir davranış gösterir. Başlangıçta kilin dış yüzeyi üzerinde adsorbe olan boya molekülleri agregat oluşturup, sonradan monomerler tabakaların arasında yer değiştirip absorpsiyon bantları 670 ve 760 nm'ye genişleme göstermiştir. SWy-1 kiline, tuz ilave edilerek kilin iyonik kuvvetlerini değiştirerek killerin farklı boyutlarda kullanılmasının deneyleri yapılmış, adsorpsiyon davranışını belirleyen ana faktörün, kil parçacıklarının boyutu olduğu doğrulanmıştır (Neumann *et al.* 2002) (Cited: 88, Journal of Colloid and Interface Science, Impact Factor: 3,758).

Katı halde lazerler geliştirmek için, Rhodamine(R6G) boya bileşiğini, katyonik sürfaktan (CTA^+) ve montmorillonit kil (HpC) kompozit ile karıştırarak yeni kompozit yapılmıştır. Bunun için CTA^+/HpC filmlerinin üzerine R6G'nin sulu çözeltisi çeşitli konsantrasyonlarda ilave edilerek R6G/HpC numuneleri yapılmıştır. HpC filmlerinin X-Ray ölçümleri R6G ile etkileşmeden önce ve sonra alınarak kil tabakalarının içerisinde boya ve sürfaktanın varlığı kanıtlanmıştır. Hazırlanan tüm ince filmler lüminesans özellik göstermiştir. CTA^+ molekülleri R6G moleküllerinin agregasyonu ile floresansı önleyerek bastırıcı rol oynamıştır. Ayrıca, mevcut ince filmlerin lüminesans özelliğı, R6G moleküllerinin birbirleri ile etkileşme derecesine bağılı olduğundan, HpC (kil) ara tabakasında iki veya daha fazla lüminesans özelliğı olan bileşik bulunmuştur (Sasai *et al.* 2004) (Cited: 108, Langmuir, Impact Factor: 4,21).

Porfirin türevleri, yararlı fonksiyonel boyalar olarak bilinmektedir. Porfirin türevleri inorganik bileşiklerle karıştırıldığında homojen çözeltilerine göre çeşitli özellikler göstermektedir. Bu çalışmada, porfirinlerin yapısı ve fotokimyasal özellikleri inorganik maddeler (Killer, tabakalı yarıiletkenler, nanotüpler ve mezogözenekli maddeler) varlığında incelenmiştir. Oluşan organik/inorganik kompozitde porfirinin fotokimyasal özellikleri, absorpsiyon özellikleri ve uyarılmış halin ömrü, çok etkilenmiştir. Agregasyon olayı, yapısal bozulmalar, seçilmiş kimyasal reaksiyonlar, örnek için metalleme ve protonlama gibi, inorganik maddeler de olan porfirinin fotokimyasal özelliklerini etkilemiştir. Oluşan porfirin/inorganik kompozitler yeni kompozitlerin oluşumuna yol açmıştır. Porfirin türevlerinin ve inorganik materyallerin etkileşimi yeni maddelerin oluşumu için bir yol olarak kabul edilebilir. Fotokimyasal reaksiyonlarda inorganik maddeler çeşitli değışikliklere neden olabilmektedir. Bu çalışmada inorganik maddeler kullanarak bu değışiklikler incelenmiştir (Takagi *et al.* 2006) (Cited: 170, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, Impact Factor: 15,268).

Kil mineralleri ile katyonik organik boyalar arasındaki etkileşimlerde kromoforların özellikleri; optik, spektrum ve kimyasal özellikleri önemli değışikliklere neden olmaktadır. Bu değışikliklerin nedenleri moleküllerin birleşmeleri ve supramoleküler

oluşumuna bağlıdır. Bu olay moleküllerin agregasyonu olarak adlandırılmıştır. Birçok deney, boya molekülerinin agregasyonu kil partiküllerinin yükü tarafından hassas bir şekilde kontrol edildiğini göstermiştir. Boya molekülleri kil mineralleri ile olan reaksiyonları, araştırılıp detaylı analizleri yapılmıştır. Ayrıca diğer inorganik katı maddelerin boya molekülleriyle reaksiyonları göz önüne alınmıştır. Konuyla ilgili eski makaleler ve onlarda yapılan yorumlar, analiz edilerek gözden geçirilmiştir (Bujdák 2006) (Cited: 106, Applied Clay Science, Impact Factor: 3,391).

Kil minerallerin tabakalarının (Smektik) yükünü karakterize etmek için çeşitli yöntemler karşılaştırılmıştır. Na^+ ve Li^+ ile doyurulmuş kil (Smektik) numunesinden (dört montmorillonit, bir nontronit, iki saponit ve üç hektorit) oluşan on örnek kullanılmıştır. Smektik kili bentonitden izole edilmiştir. Katyon değişim kapasiteleri (CEC) referans parametre olarak belirlenmiştir. Bu veriler, smektitlerin negatif yük bölgelerini dengeleyen katyonların toplam yükünü ifade etmektedir. Baryum klorür, amonyum asetat, metilen mavisi ve Cu(II) şelat kompleksi çözeltileri ile iyon değişim reaksiyonlarına dayalı dört CEC yöntemi kullanılmıştır. Oktahedral ve tetrahedral tabakalardaki katman yük dağılımı, kimyasal analizlerden hesaplanan yapısal formüllerden tahmin edilmiştir. Yapısal bir formülden hesaplanan yük miktarı, mineralin safsızlıklarına ve yapısal formülünün nasıl hesaplandığına bağlıdır. Üstelik homojen olmayan bir oktahedral gibi ideal bir yapının yük hesaplamasını etkileyebilir. Kilin yük dağılımı ve ortalama yük yoğunlukları alkilamonyum yöntemi kullanılarak tespit edilmiştir. N-alkilamonyum iyonları kil tabakalarının arasına eklenmesinden sonra, tabakaların ara mesafesi, alkil zincirlerinin uzunluğuna ve tabakalardaki mineralin yüküne bağlıdır. Alkilamonyum yöntemi ile belirlenen iyon değişme kapasitesi her zaman ölçülen iyon değişme kapasitesinden daha düşüktür. Kil tabakasındaki yük dağılımı, metilen mavisi/smektit süspansiyonlarından alınan absorpsiyon spektrumlarından hesaplanmıştır. Spektrumlardaki agregat bantları kil tabakalarının yüküyle orantılıdır. Tüm yöntemlerin bazı avantajları ve dezavantajları vardır ve bu yöntemler numune türü, saflık ve analiz için gerekli zaman ve masraflar ile birbirinden farklılıklar gösterirler. Genel olarak, yöntem seçimi spesifik uygulamaya, tabakada toplam yük ölçümünün yapılmasına, yükün yoğunluğunun ölçülmesine, yük

dağılımının karakterize etmeye ve benzer numunelerin yükünün karşılaştırılmasına göre değişmektedir (Czímerová *et al.* 2006) (Cited: 80, Applied Clay Science, Impact Factor: 3,065).

Montmorillonit tabakaların yüzeyinde yük yoğunluğunu azaltmak için çeşitli sıcaklıklarda muamele edilmiştir. Rodamin 3B (R3B) lazer boyasını sulu süspansiyon da indirgenmiş yüklü montmorillonitlere adsorpsiyonunu incelemek için absorpsiyon ve floresans spektroskopik teknikleri uygulanmıştır. Yük yoğunluğunun azalması, boyanın kendi kendine birleşme eğilimini azaltır ve adsorbe olacak R3B molekülleri arasındaki mesafeyi artırır. İndirgenmiş yüklü montmorillonitlerdeki R3B'nin H-tipi ve J-tipi agregatlar spektroskopik olarak karakterize edilmiştir. J-agregaların floresansı yük yoğunluğunu azaltarak daha yoğun şekilde oluşturulurlar. Hem boya moleküllerin agregasyonu azalması hem de J-tipi agregaların oluşumu, montmorillonit parçacıkları üzerine adsorbe edilen R3B boya'nın floresans verimliliğini artırmıştır. Polarize ışığın absorbe edilmesi, kilin dikey yüzeyin de H-agregatların oluşmasını, monomer ve J-agregat türlerine göre daha fazla olmasını ortaya koymaktadır (Bujdák 2007) (Cited: 36, Dyes and Pigments, Impact Factor: 4,2).

Boyar madde molekülleri (Rodamine (R3B) ve Oxazine (OX4)) arasındaki enerji transferi saponit kil partikülleri içeren ortamda incelenmiştir. Enerji transfer prosesi kolloidal sulu çözeltide ve katı film üzerinde çalışılmıştır. Elektronik özellikler ve lüminesans enerji transfer prosesi UV-Vis absorpsiyon ve floresans spektroskopik yöntemleriyle incelenmiştir. Enerji transferinin verimi kontrol edilmiş ve enerji transferini etkileyen parametrelerden birisinin kil partikülleri üzerinde adsorbe olan boyar madde moleküllerinin konsantrasyonun olduğu belirlenmiştir. Moleküller bir yere toplandığında, lüminesans ve enerji transfer olayı, floresans kuençleşme olayına göre daha düşük olacaktır. Floresans kuençleşme olayı istenilmediğinden, onu önlemek için partiküller hidrofobik katyonlarla modifiye edilmiştir. OX4 yüksek konsantrasyonlarda nonlüminesans agregatlar oluşturduğu için, OX4 konsantrasyonu seyreltik tutularak, R3B den OX4'e enerji transferi gerçekleştirilebilir (Czímerová *et al.* 2007) (Cited: 21, Journal of Colloid and Interface Science, Impact Factor: 3,988).

Katı tabakalı malzemelerin içinde iki boyutlu, düzenli floresans boyaların elde edilmesi için, Rhodamine 6G (R6G) ve laponit (Lap) kil destekli ince filmler halinde oluşturuldu. Kil filmleri spin-coating tekniği ile hazırlanmıştır ve yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ile analiz edilmiştir. Kil tabakalarının yapısı X-Işını kırınımı tekniği (DRX) ile kontrol edilmiştir. Lap filmlerindeki R6G'nin termal kararlılığı temel birkaç termogravimetrik ve kalorimetrik teknik (TG, DTA ve DSC) ile incelenmiştir. Lap filmlerde adsorbe edilen R6G türleri absorpsiyon ve floresan spektroskopileri ile karakterize edilmiştir. Monomerler, dimerler ve yüksek mertebeli agregatlar kilin farklı katyon değişim kapasitesinde sırasıyla çok düşük ($<0,1\%$), orta ($1-25\%$) ve yüksek ($>40\%$) olan boya içeriğinde incelenmiştir. Lap filmlerindeki R6G'nin floresan olmayan H-tipi ve floresan J-tipi agregatları karakterize edilmiştir. Lineer polarize ışık kullanılan absorpsiyon ve floresans teknikleri ile Lap filmlerindeki R6G'nin anizotropik yöneliminin kil tabakalarına göre değişimi değerlendirilmiştir. Bulunan floresans polarizasyon sonucu absorpsiyon polarizasyon yöntemi ile tezat oluşturmaktadır ve lineer olarak polarize edilmiş emisyon spektroskopisi, tek tabakalar ve biyolojik membranlara sahip olan katı ve düzenli iki boyutlu materyallerin içerdiği florofor moleküllerinin tercihli yönlendirilmesini sağlamak için uygulanmıştır (Arbeloa *et al.* 2007) (Cited: 80, Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry, Impact Factor: 15,268).

Pyronin B ve Y boyar maddelerinin deiyonize saf su içerisinde oksijenle floresans kuençleşmesi incelenmiş, bu nedenle floresans spektrumları alınmıştır. Farklı oksijen konsantrasyonlarında ve farklı ortam sıcaklığında bu proses incelenmiştir. Kuençleşme olayının çok iyi gerçeklettiği ve Stern-Volmer grafiğinin de artı eğim gösterdiği gözlenmiştir. Floresans kuençleşmesi için hız sabiti hesaplanmış ve deneysel veriler ile kuençleşme modelleri (dinamik ve statik) uygunluk göstermiştir (Çelebi vd 2007) (Cited: 19, Journal of Luminescence, Impact Factor: 2,558).

Kil partiküllerin *spin coating* yöntemiyle cam üzerine kaplanmış daha sonra boyar madde molekülleri su içinden yüzeye absorbe edilmiştir. Organik ve inorganik kompozitleri oluşturulmuştur. Boyar madde molekülleri olarak Azure A-B, Metilen

Mavisi ve Pyronin Y (PyY) ve Ksanten (Xanthen) kullanılmıştır. Kullanılan kil partikülleri yük konusundan 4 türde hazırlanmış (RCM) ve kompozitleri XRD ve anizotropi yöntemlerine göre incelenmiştir. Boya moleküllerin yapısı kil partiküllerin üzerinde incelenmiş ve yalnızca PyY molekülünde farklılık gözlenmiştir. PyY absorbe olduktan sonra kil tabakaları birbirinden açılmış ve killerin yükü çoğaldıkça agregasyon olayı gözlenmiştir. Killerin yükü az olduğundan sadece topaklanma meydana gelmiştir (Bujdák *et al.* 2008) (Cited: 5, Thin Solid Film, Impact Factor: 1,771).

Kil partiküllerinin yükünü azaltmak için; standart metotla Li^+ , kil ile karıştırılmış ve 100-300°C sıcaklıkta ısı verilmiştir. İki katyonik boya molekülü, Rodamin 3B (R3B) ve Oxazine 4 (OX4), kil süspansiyonunda kil partikülleri ile etkileşmeye geçmiştir. Boya molekülleri çok yüklü partiküllerin üzerine adsorbe olmuş ve H agregasyon göstermiştir. Partiküllerin yükü azaldıkça agregasyon azalmıştır. Boya molekülleri arasında enerji transferi olmuştur. Enerji veren boya moleküllerinde emisyon şiddeti azalmış ve enerji alan boya moleküllerinin emisyonları artmıştır. Her ne kadar kil partiküllerin yükü azalsa da enerji transferinin yüksek olduğu belirlenmiştir (Czímerová *et al.* 2008) (Cited: 22, Journal of Colloid and Interface Science, Impact Factor: 3,988).

Pyronin B ve Y'nin değişik surfaktantlarla etkileşmesi incelenmiş, absorpsiyon ve floresans spektrumları alınmış ve fotofiziksel özellikleri incelenmiştir. Boya molekülleri eksi yüklü surfaktantlarıyla H-agregat vermişlerdir. Agregatın oluşum denge sabiti ve monomer ve dimerin absorpsiyon spektrumunda osilator gücü hesaplanmıştır. Sonuçta artı yüklü surfaktantların agregat vermedikleri gözlenmiştir (Arık vd 2009) (Cited: 13, Journal of Luminescence, Impact Factor: 2,558).

Tetra katyonik porfirin'in, silikat süspansiyonu ile etkileşmesi incelenmiştir. Silikatların yükleri değişmiş ve bu değişimlerden kaynaklanan olaylar incelenmiştir. Boya molekülleri silikat üzerine adsorbe olup yapısı değişmiştir ve floresans spektrumlarında değişiklik ortaya çıkmıştır. Spektrumlarda Q bandı değişmiştir. Boya moleküllerinin silikat yokluğunda asla H-agregasyonu gözlenmemiştir (Ceklovsky *et al.* 2009) (Cited: 6, Journal of Luminescence, Impact Factor: 2,558).

Montmorilonit kilinin tek iyonlu formu için, onu alkali metal ve amonyum katyonları ile karıştırarak iyon değişimi yolu ile sentezlenmesi sağlanmıştır. Montmorillonitin hidrasyon özelliği, iyonların yüzeyine bağlanması ve su da şişme özelliği analiz edilmiştir. Na^+ ve Li^+ iyonları her zaman hidrasyon olmuşlar ama büyük iyonlar K^+ çoğunlukla Rb^+ ve Cs^+ mineral yüzeyindeki oksijen atomlarına bağlanmayı tercih etmişler. Büyük iyonlara sahip olan formlarda hidrasyon ve şişme azalmıştır ve makroskopik şişme de gözlenmemiştir. Lazer boya rhodamine 6G (R6G)'nın montmorillonit kolloidleriyle etkileşimi, absorpsiyon ve floresans spektroskopisi yöntemleri ile incelenmiştir. Kolloidal dispersiyonlarında, inorganik iyonlar ve şişme özellikleri, boya molekülü R6G'nin, agregat özelliklerini etkilemektedir. Oluşan moleküler agregatın büyük bir kısmı Na^+ ve Li^+ iyonlarına sahip olan montmorilonit kolloidlerinde görülmüştür. Monomerlerin bandı (535 nm) ve agregat bandı daha düşük dalgaboyunda (460 nm) absorpsiyon göstermiştir. Floresans spektroskopisi, agregat türünü belirlemek için kullanılmıştır. Agregatın emisyonu nispeten düşük enerjilerde olması onun karışık bir H/J-tipi olmasını, ideal H-agregasyona tercih etmiştir. Daha büyük inorganik katyonların varlığı, R6G agregat miktarını ve kilin şişmesini azaltmıştır. Araştırmalar da bu özelliğe (kilin su da şişmesini engelleme), büyük alkali metal iyonlar ile kil mineralinin güçlü etkileşimi ile sağlanmaktadır (Czímerová *et al.* 2011) (Cited: 11, Journal of Colloid and Interface Science, Impact Factor: 3,758).

İnce filmi tabaka-tabaka (LBL) oluşturma, basit bir yöntemdir. Bu yöntemle yapısı iyi tanımlanmış ince filmler ve kompozitler elde edilmiştir. Bu yöntem absorpsiyon ve emisyon spektroskopik teknikleri ile takip edilen tabakalı silikatlar, katyonik organik boyalar ve polikasyonik elektrolitlerden oluşmaktadır. İki basit filmin oluşumları araştırılmış, birincisi lazer boyası olan oksazin 1 filmi ve ikincisi ise pseudoisosiyanin J-agregalarına dayanan bir filmidir. Bu konudaki araştırmalar Kemometrik yöntemler ile yapılmıştır. LBL ince filminin oluşumu sırasında, dış yüzeyde (tutulan yüzeyde) adsorbe edilen boyada önemli değişiklikler görülmüştür. Yeni bir tabakanın oluştuğu görülmüştür. Bu değişiklikler çoğunlukla boyanın desorpsiyonu ve adsorbe edilen boya türlerinin agregasyon yapısı yeniden düzenlenmesiyle oluşmuştur. İki boyar maddeden oluşan kompleks film, esasen floresans kuençleşmesi ve molekül içi rezonans enerji

transferi gibi fotofizik olayların araştırılması amacıyla yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar, fotoaktif boyalara, inorganik katmanlı taşıyıcılara ve polielektrolitlere dayanan işlevsel materyallerin geliştirilmesinde yararlı olabileceği bulunmuştur (Bujdák 2011) (Cited: 9, The Journal of Physical Chemistry, Impact Factor: 4,919).

Doğal bentonit kil içeren süspansiyonda bulunan Pyronin Y'nin (PyY) moleküler agregasyonu ve spektroskopik özellikleri, moleküler absorpsiyon, floresans spektroskopik teknikleri ile incelenmiştir. Su da kil partikülleri ve katyonik boyar madde molekülleri arasındaki etkileşim için kolloidal ortamdaki PyY'nin spektrumu ile saf PyY'nin spektrumu aynı konsantrasyon ve deiyonize sudaki durum için karşılaştırılmış ve önemli değişikliklerin olduğu belirlenmiştir. Bu değişikliklerin, kil süspansiyonunda PyY'nin dimer veya agregat oluşumu boyar maddenin monomer varlığında olduğu bulunmuştur. Kil süspansiyonundaki PyY'nin bandı monomere göre maviye kaymıştır. Bu H-tipi agregatı tanımlamaktadır. Kil parçacıkları üzerindeki adsorbe olan PyY'ler absorpsiyon ve floresans spektrumları ile incelenmiştir. Floresans spektroskopik çalışmaları, PyY'nin kil süspansiyonu içerisinde floresans şiddetinin H-agregatlar oluşumu nedeniyle büyük ölçüde azaldığını göstermiştir. Deiyonize sudaki PyY'ye kıyasla, H-agregatların oluşumu, floresans ömrünün ve PyY'nin kuantum veriminin azalmasına neden olmuştur (Meral vd 2011a) (Cited: 21, Applied Clay Science, Impact Factor: 2,541).

Bir çalışmada, Pyronin B ve Y'nin polimer ve stearik asitle karışımının Langmuir Blodgett filmi yapılmış ve bu filmin spektroskopik özellikleri incelenmiştir. Filmin morfolojik özellikleri AFM ile incelenmiştir (Meral vd 2011b) (Cited: 15, Applied Surface Science, Impact Factor: 3,184).

Sentetik tabakalı silikatın (Saponit) yapısı lazer boyası olan rodamin 6G (R6G)'nin sorbenti olarak kullanılmak üzere dodesiltrimetilamonyum (C12), oktadesiltrimetilamonyum (C18) ve dioktadesildimetilamonyum (2C18) gibi bazı katyonlar ile modifiye edilmiştir. Çözücü değişimiyle, ksilen çözeltisinin içerisinde saydam kolloidler hazırlanmıştır. Absorbsiyon ve floresans spektroskopik teknikleri

kullanılarak araştırmalar yapılmıştır. 2C18 katyonları ile modifiye edilmiş kolloidler iyi agregasyon ve floresans kuençleşmesi göstermişlerdir. C12 ve C18 katyonları ile modifiye olan kolloidlerde yüksek floresans şiddetleri görölmüştür. Lüminesans veriminde belirgin bir kayıp olmaksızın saydam jeller, kolloidlerin konsantre hale getirilmesiyle hazırlanabilir. Bu son derece floresan kolloidler ve jeller, ilginç optik özelliklere sahip yeni malzeme türlerini temsil etmektedir (Bujdák and Iyi 2012) (Cited: 6, Journal of Colloid and Interface Science, Impact Factor: 3,758).

Kil minerallerinin (Montmorillonit, Illit ve Kaolinit) sulu kolloidlerinin spektrofotometrik titrasyonları için moleküler sensörler olarak metilen mavisi ve rodamin 6G kullanılmıştır. Kolloid parçacıkların üzerine adsorbe edilen boyar madde molekülleri agregat oluşturması nedeniyle spektrum özellikleri, monomerik spektrumundan farklılık göstermiştir. Spektrofotometrik titrasyonlar ile sulu kolloidlerde sektitlerin çok hassas olarak algılanması sağlanır ve spektrumun ikinci türevi kullanılarak hassasiyet daha da arttırılmıştır. Kolloidlerde spektrofotometrik titrasyonların son noktası, minerallerin kapasitesinin değişim noktasıdır ve bu nokta minerallerin konsantrasyonunu tahmin etmekte kullanılmaktadır. Bu metod sadece kaolinit ve illit ile yapılan deneyler ile kanıtlanan genişletilebilir killere karşı seçicidir. Spektrofotometrik titrasyonlar killerin analizinde çok büyük bir öneme sahiptir ve jeoloji, mineraloji, kimya, malzeme bilimleri veya endüstride birçok alanda uygulanmaktadır. Bu yöntem gelecekte yüklü parçacıklardan yapılmış ve organik boyalar içeren sistemlerde ve diğer nanomalzemelerin analizine kadar uygulanabilir (Lofaj and Bujdák 2012) (Cited: 6, Physics and Chemistry of Minerals, Impact Factor: 1,359).

Organik-montmorillonit (MMT) kompleksi (Poli dialil dimetil (PDDA)-Kunipia F (KF)) lazer boyası Rodamin 6G (R6G) ile modifiye edilerek ışığa göre aktif yeni bir nanokompozit (boya-polimer-MMT) elde edilmiştir. PDDA–MMT kompoziti, iyon değiştirme reaksiyonu yoluyla kolloidal bir halde hazırlanmıştır. Süspansiyonlardaki PDDA'nin konsantrasyonu 1,0 g MMT içinde 20,0 mg ile 1000,0 mg arasında olacak şekilde değişmektedir. Bu sistem için polikatyonun doyma noktası olan 1,0 g KF'ye

200-300 mg polimer içeren PPDA-MMT yapısında önemli değişiklikler gözlemlendi. PPDA molekülleri floresans özelliği olmayan H-agregatların oluşumunu engellemeyi ve genel lüminesans özelliklerini arttırmaya neden olmaktadır. PPDA/MMT nanokompozit sistemleri, yüksek derecede floresans hibrid sistemleri hazırlamak için daha önce incelenmemiş yeni yapılardır (Czímerová *et al.* 2013) (Cited: 5, Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics, Impact Factor: 3,133).

Karıştırma cihazı ve görünür bölge absorpsiyon spektroskopisi yardımı ile boyar madde molekülü Rhodamine 6G (R6G)'nin agregatı, sodyum iyonu (Na^+) ile doymuş montmorillonite de analizi yapılmıştır. Reaksiyonun iki aşamada gerçekleştiği belirlenmiştir. İlk aşamada kısa ve sadece birkaç saniye içinde R6G boya katyonlarının kolloid parçacıklarının yüzeyine adsorpsiyonu yoluyla ilk agregat oluşumu gerçekleşmiştir. Başlangıçta oluşan J-agregatlar, R6G'nin monomerik formu ile benzer spektrum göstermiştir. İkinci aşamada ise, başlangıçta oluşan agregatlar, sandviç tipi H-agregatlarına dönüşmüş ve absorpsiyon spektrumu monomerin spektrumuna göre daha düşük dalga boylarına kaymıştır. Agregasyonun yeniden düzenlenmesi birkaç saat sürdüğü görülmüştür. R6G'nin monomer spektrumları, ana bileşenin spektrumunu analiz etmek için kullanılmıştır. Agregatın değişim özelliğini dikkate alan kinetik özellikleri incelenmiş ve reaksiyonun hız sabiti $1,0 \times 10^{-3}$ - $4,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ aralığında hesaplanmıştır (Lofaj *et al.* 2013) (Cited: 15, Central European Journal of Chemistry, Impact Factor: 1,272).

Rodamine 6G boyar madde molekülünün agregasyonu kil partikülleri üzerinde incelenmiştir. Reaksiyonun iki aşamada gerçekleştiği belirlenmiş, ilk aşamada proses çok hızlı olup 2 veya 3 saniyede J agregasyon gözlenmiştir. İkinci aşamada ise birkaç saat sonra H agregasyon gözlenmiştir. Bu proseslerin hız sabitleri hesaplanmış ve agregasyon değişme prosesinin mekanizması incelenmiştir (Lofaj *et al.* 2013) (Cited: 15, Central European Journal of Chemistry, Impact Factor: 1,272).

Pyronin Y (PyY) ile kilin kompozit oluşumu ve spektroskopik özelliklerinin incelenmiştir. PyY içeren kil tabakaları aralığının 1.43 Å kadar açılması ve infrared

spektrumunun yüksek frekanslara kayması, boyar madde molekülerinin kil tabakaların arasına paralel olarak girdiğini göstermiştir. IR spektrumu farklı sıcaklıklarda alınmış ve sıcaklığa dayanaklı bir kompozit yapının olduğu belirlenmiştir. Py Y-kil kompozit yapısının morfolojik incelenmesinden gözenek oluşum olayının arttığını ortaya koymuştur (Tabak vd 2014) (Cited: 3, Journal of Molecular Structure, Impact Factor: 1,561).

Katyonik p-fenilen etilen oligomerlerinin (OPEs) agregasyonu kil partiküllerinin varlığında kolloid ve katı film yapısında incelenmiştir. OPEs'in agregasyonu olayında fotofiziksel ve kimyasal özellikleri değişmiş, antibakteriyel ve sensör özellikler göstermiştir. Bu çalışmada iki tür OPEs, yüklü gurupları birbirinden farklı yerlerde yerleşmiş, laponit kilinin üzerine adsorbe edilmiş ve süspansiyon halinde ve katı film halinde incelenmiştir. OPEs agregasyonu kil partikülleri üzerinde fotofiziksel ve kimyasal özelliklerini değiştirmiş ve hazırlanmış kompozit suda çözülmüş ve antibakteriyel özelliği de göstermiştir. Suda bu yapının kolloid süspansiyonu sensör olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (Hill *et al.* 2015) (Cited: 4, Journal of Colloid and Interface Science, Impact Factor: 3,988).

Organik modifiyeli vermikulit'in bazı kompozit çalışmaları incelenmiştir. Bunun için vermikulit iki organik madde ile hexadecyltrimethyamomonium (HDTMA^+) ve hexadecylpyridinium (HDP^+) muamele edilmiş ve dayanıklılıkları pH 1-14 laboratuvar sıcaklığında incelenmiştir. pH 4-10 aralığında her ikisinin de dayanıklı olduğu belirlenmiştir. HDTMA^+ daha yüksek asidik ve bazik ortamlar dayanıklı, ancak HDP^+ pH 1-2 ve pH 12-14 aralığında dayanıklı olmadığı belirlenmiştir. Kompozitler XRD, FTIR, SEM, TEM, yöntemleriyle analizleri yapılmıştır (Placha *et al.* 2014) (Cited: 1, Applied Clay Science, Impact Factor: 3,391).

Doğal bentonit içeren kil ve modifiye edilmiş kil (CTAB) süspansiyonlarında, Merocyanine 540 (MC-540) molekülerinin etkileşimleri absorpsiyon ve floresans spektroskopik teknikleri ile incelenmiştir. Boyar madde adsorpsiyonu için killerin çekim kuvveti, boyar madde molekülerinin kil üzerine adsorbe olmasına neden olmuştur. Saf

sulu ortama kıyasla, boyar madde ile doğal bentonit ve modifiye bentonit (CTAB) partikülleri arasındaki etkileşim, MC-540'ın fotofiziksel özelliklerinde önemli değişikliklere neden olmuştur. Boya moleküllerinin (MC-540) konsantrasyonuna bağlı olarak spektral veriler, kil içeren sulu dispersiyonlarda H-dimer veya H-agregat oluşumunu göstermiştir. Boyanın H-agregatları ağırlıklı olarak modifiyeli bentonit sulu süspansiyonlarda belirlenmiştir. H-agregatlarının oluşması, MC-540'ın floresans ömrünü önemli ölçüde azaltmıştır (Kaya vd 2015) (Cited: 5, Journal of Molecular Structure, Impact Factor: 1,683).

Katyonik boya 3,3'-diethyl-2,2'-thiacyanine iyodide (NK88) ve saponite (Sap) dayalı kil içeren kolloidal dispersiyonlar hazırlanmış ve spektral özellikleri saf boyar madde çözeltisi ile karşılaştırılmıştır. Çeşitli NK88/Sap oranlarının etkisi absorpsiyon ve floresans spektroskopileri ile araştırılmıştır. Absorpsiyon spektrumlarının detaylı analizi kemometrik yöntem ile bu melez sistemlerin karmaşık bir niteliğini ortaya koymuştur. Açıklanan spektrumların çoğunda monomer, H- ve J-agregat formları tanımlanmıştır. Zamana bağlı olarak başlangıç durumlarında, spektrumları analiz ederek H-agregat ve monomerlere göre, J-agregat miktarı artmıştır. H-agregatlarının daha büyük miktarları nispeten yüksek boya yüklemelerine sahip olan numunelerde gözlenmiştir. Boya moleküllerin (NK88)/Sap partiküllerin üzerine adsorpsiyon olmasından dolayı luminesans özelliği artmasına göre boya formuna yaklaşmamıştır. Değişik boya formlarının Sap yüzeyinde, oluşan boya supramoleküler sistemlerde farklı spektrumlar elde edilmiştir. Bu etkileşimler, uyarma dalga boylarına bağlı olmayan emisyon spektrumlarına yol açmıştır. Gelecekte kompozit (NK88)/Sap'a dayanan kolloidal sistemler ilginç optik ve fotofiziksel özelliklere sahip olan malzemeler olabileceği belirtilmiştir (Boháč *et al.* 2016) (Cited: 2, Applied Clay Science, Impact Factor: 3,065).

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Materyaller

Deneysel çalışmalarda Ordu, Ünye ilçesinden elde edilen bentonit kil mineralleri kullanılmıştır. Kilin analizi Çizelge 3.1’de verilmiştir (Meral vd 2011a).

Çizelge 3.1. Ünye bentonit kilinin kimyasal yapısı

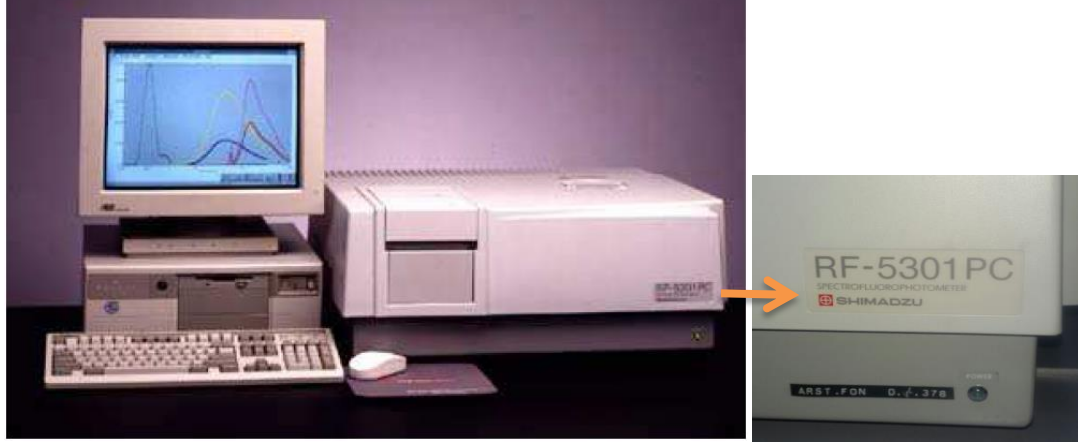
Kildeki kimyasal maddeler	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Ca ₂ O	MgO
Oran (%)	62,70	20,10	2,16	0,27	2,53	2,29	3,64

Boyar madde olarak kullanılan PyB, polivinil alkol (PVA: 98000 g/mol), kloro metan, sodyum hidroksit, hidroklorik asit, metanol, etanol, propanol, butanol, pantanol, hekzanol, dekanol, aseton, THF, ise Sigma-Aldrich firmasından temin edilmiştir.

3.2. Cihazlar

Spektroflorofotometre:

- 1) Durağan Hal: Shimadzu RF-5301 PC Spectrofluorophotometer (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. Shimadzu RF-5301 PC Spectrofluorophotometer fotoğrafı

- 2) Zamana Bağlı: *Nitrogen Laser* Model GL-3300, Lifetime Fluorometer (Photon Technology International (PTI) (Şekil 3.2).



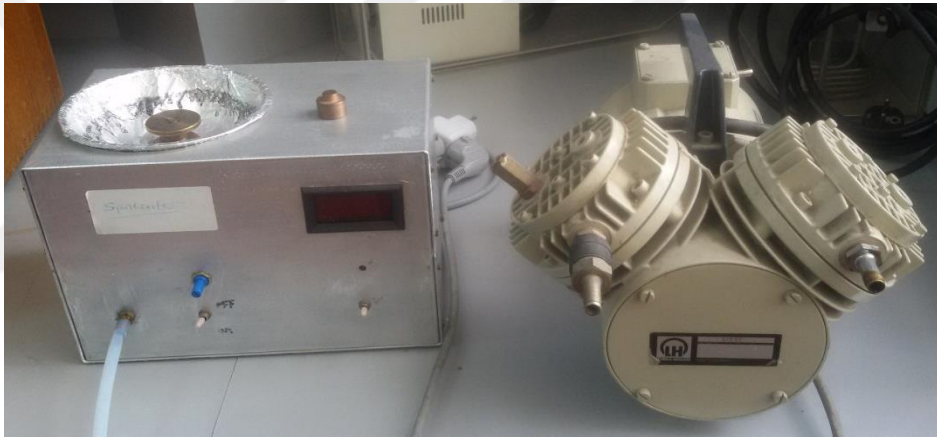
Şekil 3.2. PTI firmasına ait *Nitrogen Laser* Model GL-3300 Lifetime Fluorometer

Spektrofotometre: Perkin Elmer Spektrofotometre (Lambda 35 model) (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. Perkin Elmer Lambda 35 model Spektrofotometre fotoğrafı

Spin-coating: El yapımı (Şekil 3.4).



Şekil 3.4. Döndürerek kaplama (spin-coating) cihazının fotoğrafı

Ultrasonik Karıştırıcı : *BANDELİN SONOREX* (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. BANDELIN SONOREX marka ultrasonik karıştırıcının fotoğrafı

Deiyonize saf su cihazı: JENCONS firmasına ait *Autostill 4000X* (Şekil 3.6).

Cihazdan çıkan saf suyun pH'sı 5,75-6,00 civarındadır



Şekil 3.6. JENCONS firmasına ait deiyonize saf su üretim cihazının fotoğrafı

Su Banyosu : Clifton

Bu cihaz 24 saat ya da daha fazla süreli olarak istediğimiz hızda karıştırma yapabilir ve sıcaklığı da sabit tutabilir (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. CLIFTON firmasına ait Termostatlı Karıştırıcının fotoğrafı

Otomatik Pipetler: Axypet ve Eppendorf (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. Axypet ve Eppendorf firmasına ait pipetler

SEM: *FEI Quanta Scanning Electron Mikroskop* (Şekil 3.9).



Şekil 3.9. FEI fabrikasına ait SEM cihazının fotoğrafı

XRD: *A Rigaku Miniflex Diffractometer, Cu K_X-ray Source ($\lambda = 1,406 \text{ \AA}$)* (Şekil 3.10).



Şekil 3.10. XRD cihazı, *A Rigaku Miniflex Diffractometer* fotoğrafı

FT-IR: FT-IR Spectrometer, PerkinElmer (Şekil 3.11).



Şekil 3.11. FT-IR Spectrometer, PerkinElmer cihazın fotoğrafı

Fırın: Laboratuvarda kullanılan fırının fotoğrafı Şekil 3.12’de gösterilmiştir.



Şekil 3.12. Kullanılan fırının fotoğrafı

Saf Argon gazın Tüpü: kullanılan saf argon gazın tüpü Şekil 3.13’de gösterilmiştir.



Şekil 3.13. Saf argon gazının tüpü ve onun özellikleri

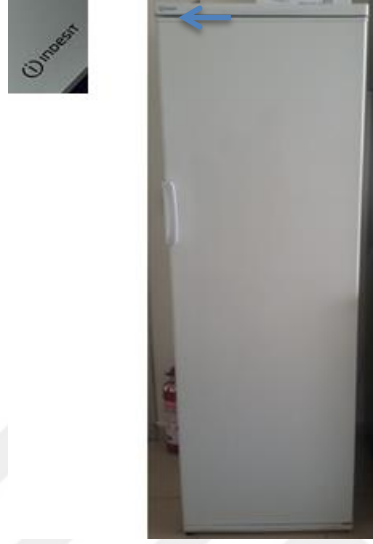
Güç kaynağı: MASTER GUARD markasında kullanılan cihaz fotoğrafı Şekil 3.14’de verilmiştir.

Güç kaynağından faydalanırken, laboratuvarın elektrik voltajı normal kalmaktadır. Elektrik kesintisi olduğunda cihazlar çalışmaya devam eder. Başka bir amacı da, cihazları elektrik değişimlere göre muhafaza edebilmektedir.



Şekil 3.14. Güç kaynağı, MASTER GUARD fabrikasından fotoğrafı

PyB ve kil çözeltilerinin çalışmadığımız zamanlarda muhafaza edildiği buzdolabı.



Şekil 3.15. INDESIT fabrikasına ait buzdolabı

Terazi: GEC AVERY marka terazi Şekil 3.16 da gösterilmektedir.

Bu terazi ondalıktan sonra 4 basamaklı hassas ölçüm yapabilmektedir. (Örneğin: 1,0005)



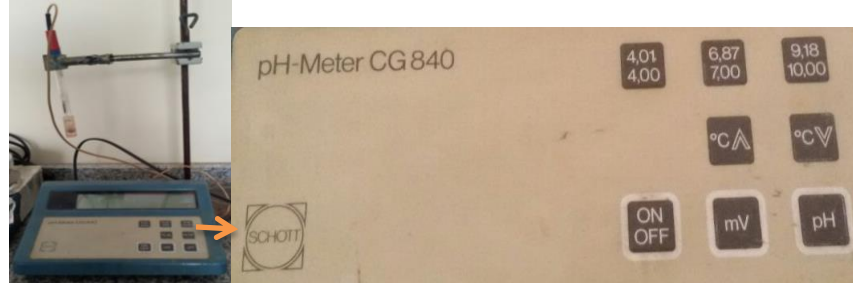
Şekil 3.16. GEC AVERY markasına ait terazi fotoğrafı

Isıtıcı ve Manyetik karıştırıcı: Heidolph marka Şekil 3.17’de gösterilmektedir.



Şekil 3.17. Heidolph firmasına ait ısıtıcı ve Manyetik karıştırıcı

pH-metre: SCHOTT-CG840 (Şekil 3.18).

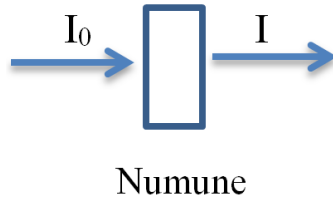


Şekil 3.18. pH-Metre; SCHOTT-CG840 cihaz fotoğrafı

3.3. UV-Vis. Absorpsiyon, Floresans, Floresans ömürlerin (*lifetime*) Belirlenmesi, XRD ve SEM ve FTIR Tekniklerin İzahı

3.3.1. UV-Vis. absorpsiyon spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür bölgede meydana gelen absorpsiyon, genel olarak bağ elektronlarından kaynaklanmaktadır. UV ve görünür bölgede spektrofotometrik ölçümlerde nitel ve nicel analizlerde en çok kullanılan yöntemlerdendir. Maddenin ışığı absorplama derecesini ölçmek ve bundan yararlanarak konsantrasyonu belirlemek için, absorpsiyon ile konsantrasyon arasındaki ilişki bilinmelidir. Monokromatik (tek dalga boylu ışımaya) ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir küvette bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorplandığı zamana bu ışığın şiddeti azalır ve küveti I şiddetinde terk eder. Işığın madde ile etkileşimini gösteren Lambert-Beer eşitliği aşağıda verilmiştir (Şekil 3.19).



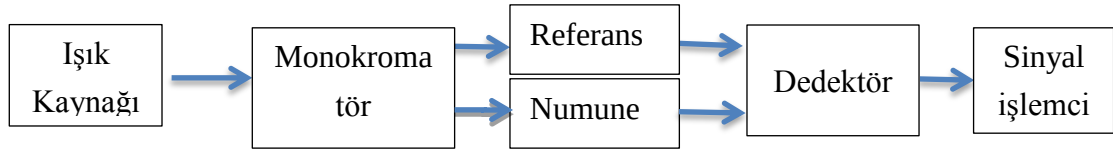
Şekil 3.19. Lambert-Beer eşitliği gösterimi

$$\text{Absorbans}(A) = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon bc \quad (3.1)$$

Bu denklemde, A; absorbans I_0 numune üzerine gelen ışığın şiddeti, I; numuneyi terk eden ışığın şiddeti, ϵ ; molar absorptivite katsayısı (L/mol.cm), b; numune kabının kalınlığı (cm), c; ise konsantrasyon (mol/L)'dur. Numune kabını terk eden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki oran geçirgenlik (T) olarak tanımlanır. Bu durum aşağıdaki gibidir (Skoog *et al.* 1992).

$$\text{Geçirgenlik}(T) = \frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon bc} \quad (3.2)$$

Maddelerin ışığı absorplama özelliğinin incelenmesi için spektrofotometreler kullanılır. Spektrofotometreler başlıca ışık kaynağı, monokromatör, numune kabı (katı ve sıvı numuneler için ayrı ayrı) ve detektörden oluşmaktadır. Bu tür cihazlarda, radyasyon kaynağı olarak UV ve görünür bölgede ışıma yapan tungsten, hidrojen veya döteryum ve ksenon lambalar gibi sürekli ışık kaynakları kullanılır. Bu sistemlerde, UV ve görünür bölgede fotovoltaiik veya fotoiletken dedektörler, fototüpler ve fotoçoğaltıcı tüpler dedektör olarak kullanılır. Spektrofotometrelerde bu ana bileşenlerden başka ışığı toplamak, yansıtmak, bölmek amacıyla mercekler, aynalar, ışık bölücüler de kullanılır. Genel bir spektrofotometrenin şematik gösterimi Şekil 3.20'de verilmiştir (Meral 2009).



Şekil 3.20. Bir spektrofotometrenin şematik gösterimi

Çeşitli kromofor grupların absorpsiyon bantları geniş oldukları için birbirleriyle örtüşürler ve bu nedenle UV-Görünür bölge spektroskopisi ile nitel analizlerin yapılması çok uygun değildir. Diğer taraftan bu yöntem nicel analiz için oldukça uygundur. Çalışmalarımızda kullandığımız 200-1100 nm dalga boyu aralığında sahip Perkin-Elmer firmasına ait Lambda 35 model spektrofotometreden faydalandık.

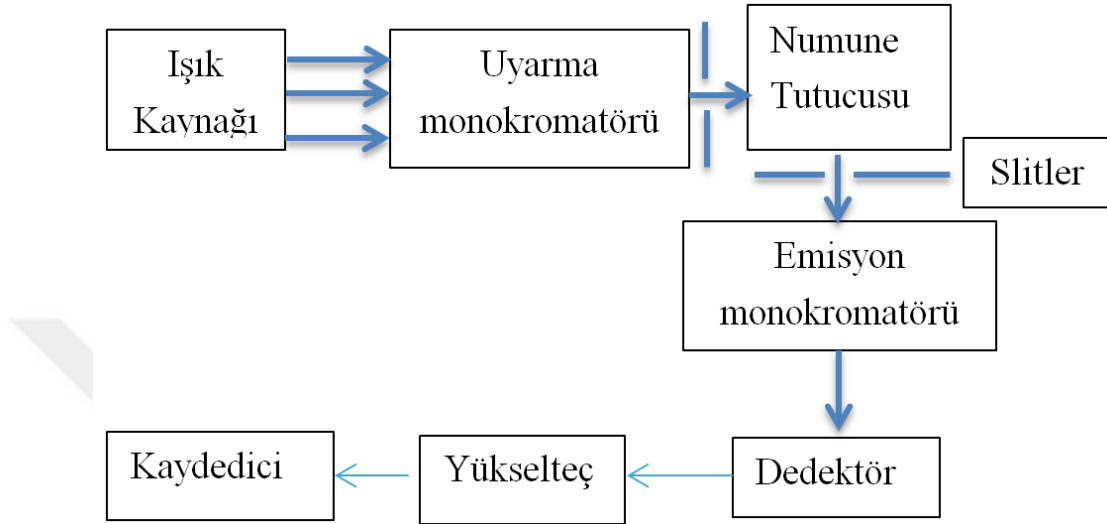
Absorpsiyon ölçümlerinde kullandığımız bu spektrofotometre farklı numunelerin absorpsiyon özelliklerinin belirlenmesi için uygun numune tutucularına sahiptir. Örneğin hazırlanan katı filmler için örnekler, katı numune tutucusuna yerleştirilerek belirli dalga boyu aralığında absorpsiyon spektrumları alındı.

3.3.2. Floresans spektroskopisi

Floresans spektroskopi teknikleriyle başarılı uygulamalar gerçekleştirebilmek için, ilgili cihazı iyi tanımakla gerçekleştirilebilir. Floresans spektroskopi tekniğinin oldukça hassas olması ve numuneden elde edilen sinyali çoğaltması işleminden dolayı elde edilen sinyaller bazen ilgili numuneden kaynaklanmıyor olabilir. Bazı sinyaller çözücülerden, cihazdaki ışık kaçaklarından, bulanık çözeltilerdeki saçılmalardan (Stray radyasyon, Raman veya Rayleigh saçılması) kaynaklanıyor olabilir.

Bir floresans spektrumu, sabit bir uyarma dalga boyunda ölçülen emisyonun dalga boyuna göre dağılımından oluşmaktadır. Bu tür spektrumlar dalga boyuna göre verilebileceği gibi dalga sayısına göre de verilebilir. Genellikle dalga boyu nanometre

(nm), dalga sayısı cm^{-1} olarak verilmektedir. Şekil 3.21’de genel amaçlar için kullanılan bir spektrofotometrenin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.21. Genel bir spektrofotometrenin şematik gösterimi (Meral 2009)

Spektrofotometrelerde genellikle uyarma ışık kaynağı olarak yüksek şiddete sahip olmaların dan dolayı ksenon (xenon) lamba kullanılmaktadır. Bu tür lambalar 250 nm’den daha büyük dalga boylarında ışık yayar. Spektrofotometreler hem uyarma hem de emisyon monokromatörleriyle donatılmıştır. Her iki monokromatörde dalga boyunun otomatik taramasına izin veren bir motor sistemine bağlıdır. Floresans şiddeti, PMT (foton çoğaltıcı tüp) ile belirlenmekte ve uygun elektronik devre elemanları ile veri haline dönüştürülmektedir.

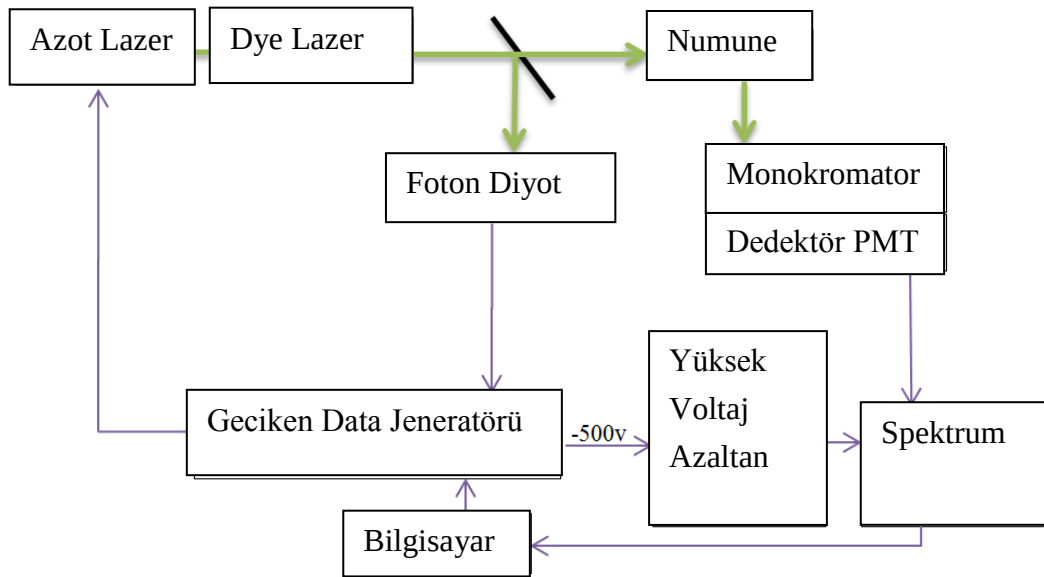
Gerçek emisyon spektrumu elde etmek için aşağıda verilen özellikler sağlanmalıdır.

- 1- Işık kaynağı her dalga boyunda sabit bir foton çıktısına sahip olmalı
- 2- Monokromatör bütün dalga boylarındaki fotonları aynı verimle geçirmeli
- 3- Monokromatör verimi polarizasyondan bağımsız olmalı
- 4- Dedektör (PMT) bütün dalga boylarındaki fotonları aynı verimle okuyabilmeli

3.3.3. Floresans ömürlerin (*lifetime*) belirlenmesi

Floresans yaşam ömrü, genel olarak bir maddenin veya molekülün temel hale dönmenden önce uyarılmış enerji seviyesinde kalma süresi olarak tanımlanır. Bu tez çalışmasında floresans yaşam ömürleri puls azot lazer ihtiva eden ve stroboskopik dedektör sistemiyle çalışan *Time Master Laser* sistemiyle ölçülmüştür. PTI'nin Model GL-3300 Azot Lazeri, 2,4 mega watt yüksek güçle 337 nm'de bir puls üretir. 1 nano saniyelik bir puls genişliği ile 1,45 milijul puls enerjisi elde edilir. Uyarma dalgaboyunu ayarlamak için ayrıca bir dye lazeri kullanmak gereklidir. İşlem sırasında azot akışı ve basıncı kontrol edilmelidir. Azot basıncı düşük olduğundan, herhangi bir özel güvenlik önlemi gerekmez (Horiba PTI 2016).

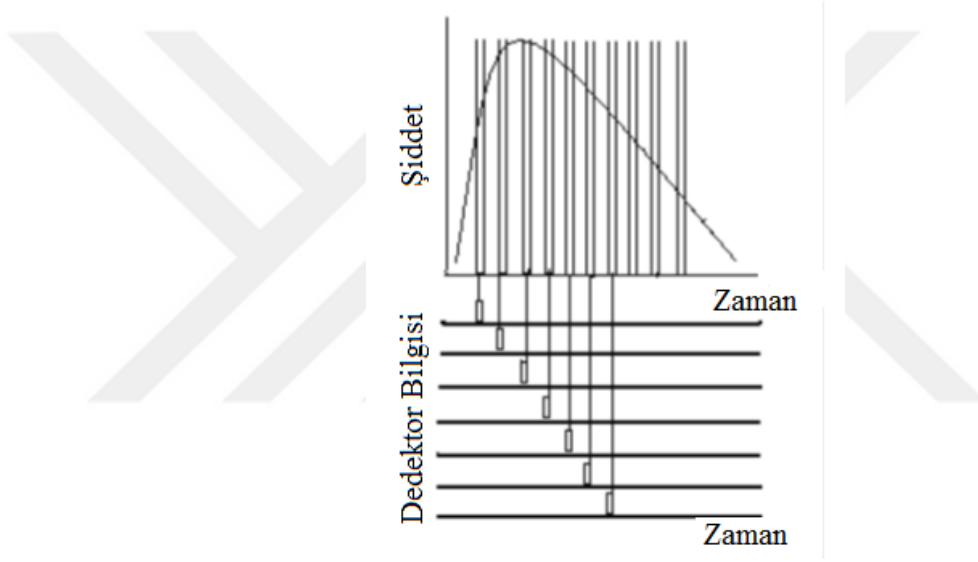
Bu sistemde puls genişliği yaklaşık 800 ps olup, puls oranı saniyede 20'ye kadar değiştirilebilir. Time Master sisteminin çalışma prensibi Şekil 3.22'deki gibi şematize edilebilir.



Şekil 3.22. Puls azot lazer cihazının şematik gösterimi (Horiba PTI 2016)

Stroboskopik detektörün çalışma prensibi: Lazer puls'un numune ile etkileşiminden sonra geçen süre ölçülür. Puls veya lazerin eşzamanlılığı çok önemli olup onun için bu işlem cihazda kontrol edilmektedir.

Bu sistemde detektörlerin verileri kaydetmesi hareketli bir pencere yardımıyla yapılmaktadır ve zamanın bir fonksiyonunu olarak kaydedilir. Şekil 3.23 detektörlerin veri kaydetme işlemi temsili olarak gösterilmiştir.



Şekil 3.23. Detektörlerin veri kaydetme işleminin temsili gösterimi

3.3.4. Kızılötesi (FTIR) spektroskopisi

Elektromanyetik ışının $12800 \text{ cm}^{-1} - 10 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığına IR (Infra Red) bölgesi olarak bilinmektedir. Bu bölge uygulama ve cihaz açısından yakın IR ($12800 \text{ cm}^{-1} - 4000 \text{ cm}^{-1}$), orta IR ($4000 \text{ cm}^{-1} - 200 \text{ cm}^{-1}$), uzak IR ($200 \text{ cm}^{-1} - 10 \text{ cm}^{-1}$) olmak üzere üç bölgeye ayrılmaktadır. $4000 \text{ cm}^{-1} - 670 \text{ cm}^{-1}$ dalga sayısında olan bölge en yaygın kullanılanıdır.

Bir molekülün titreşimsel ve dönme hareketinde dipol moment değişirse IR bölgesinde ışını absorbe edebilir ve molekülün değişen dipol momentini ile ışının dipol moment

vektörü ile etkileşmeye girebilir. O_2 ve N_2 gibi moleküller, titreşim ve dönme hareketi ile dipol moment vektörü değişmediğinden IR ışınını absorbe etmezler. HCl gibi moleküller, dipol momenti vektörünü değiştirdiği için IR ışınını absorbe ederler.

Sıvı ve katı numunelerde dönme hareketleri olmadığında, dönme spektrumları olmaz. Gaz halindeki numunede dönme ve titreşim hareketleri gözlenir.

Titreşim hareketlerinin modelleri:

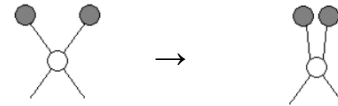
1. Gerilme titreşimleri (Stretching vibrating): bağ uzunluğunda uzatma ve kısaltma ritmik hareketler.

2. Bükülme (Eğilme) titreşimleri (Bending vibrating): Bükülme titreşimleri ritmik titreşimlerdir. Bu hareketler dört türde bulunurlar

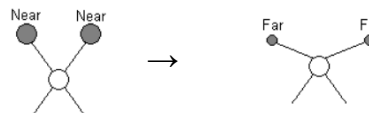
a. Düzlem içi sallanma (Rocking):



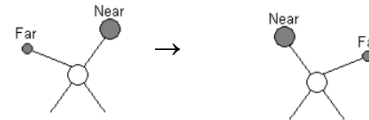
b. Düzlem içi makaslama (Scissoring):



c. Düzlem dışı salınma (Wagging):



d. Düzlem dışı bükülme (Twisting):

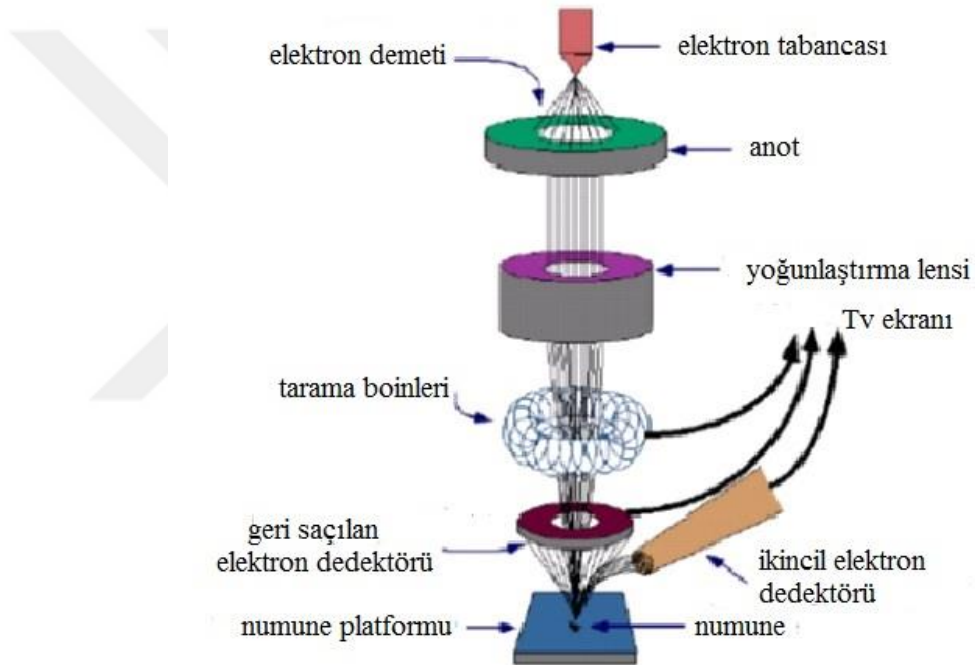


IR spektroskopisi ile kantitatif analiz yapılır ama kalitatif analiz yapılamaz. Bunun nedeni oluşan bantların dar olması, spektrumun kompleks olması ve çözücünün absorpsiyonun olması ve detektörün hassasiyetinin düşük olmasıdır (Ksheteri and Pharm 2013).

IR spektroskopisinde, Fourier transform kullanılarak gürültüler azalır, pik şiddetleri daha yüksek olur (Skoog *et al.* 1998).

3.3.5. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı elektron mikroskobu veya SEM (Scanning Electron Microscope), çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlarla yüzeyin taranması prensibiyle çalışır. Manfred von Ardenne öncülüğünde 1930'lı yıllarda geliştirilmiştir. En sık kullanıldığı biçimiyle, yüzeyden yayılan ikincil elektronlarla yapılan ölçüm, özellikle yüzeyin engebeli (topografik) yapısıyla ilişkili bir görüntü oluşturur.



Şekil 3.24. SEM cihazının temsili gösterimi (Mohanty *et al.* 2105)

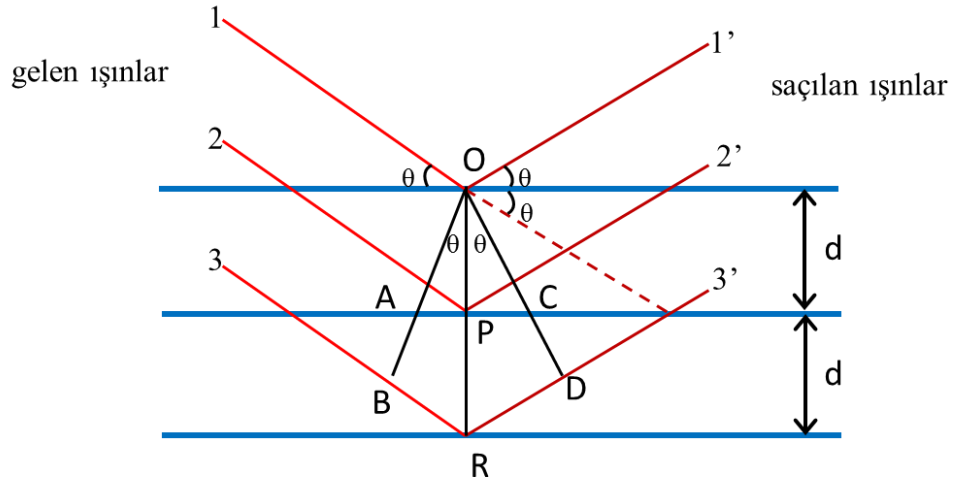
Şekil 3.24'de temsili bir SEM cihazına ait parçalar gösterilmiştir. SEM optik kolon, görüntüleme sistemi ve numune hücresi olmak üzere üç temel kısımdan oluşmaktadır. Optik kolon kısmında; elektron tabancası, elektronları numuneye doğru yüksek gerilimde hızlandırmak için anot plakası, ince elektron demeti elde etmek için yoğunlaştırıcı lensi, elektronları numune üzerinde odaklamak için objektif lensi. Tüm optik kolon ve numune 10^{-4}N/m^2 gibi bir vakumda tutulmaktadır. Görüntü sisteminde, numuneden oluşan çeşitli elektronlar ve ışınları toplamı dedektöre toplanırlar.

Katı numune yüzeyine deyen yüksek enerjili elektronlar yüzeyden çeşitli tür sinyaller ülüşmesine sebep olurlar. Bu sinyaller geri saçılan elektronlar, İkincil elektronlar, Auger elektronlar, X-ışını floresans fotonlar, değişik enerjili diğer fotonlar olabilirler. İkinci elektronlar SEM detectorine adsorbe olurlar.

SEM analizleri QUANTA 400F FE-SEM ve FEI-Inspect S50 SEM cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

3.3.6. X-Işınları kırınımı (XRD)

Her tip elektromagnetik ışının elektrik vektörü ile içinden geçtiği maddenin elektronları arasındaki etkileşim sonunda saçılma olur. Bir kristale gönderilen X-ışınları kristalin düzenli yapısı tarafından saçılır; saçılan ışınlar birbirine şiddeti artırıcı veya azaltıcı etkiler yaparlar. Nedeni saçıcı merkezler arasındaki mesafenin, ışının dalga boyu ile aynı büyüklükte olmasıdır; bu durum ışının kırınımıyla sonuçlanır.



Şekil 3.25. X-ışınlarının bir kristal tarafından kırınımı

Bragg Kanunu XRD spektroskopisinin temelini oluşturan bir ifadedir. Bir kristal yüzeyine θ açısı ile gelen bir X-ışını demetinin bir kısmı yüzeydeki atomlar tarafından saçılır. Demetin saçılmayan bölümü atomların ikinci tabakasına girer ve burada da bir

kısmı saçılmaya uğrar. Kalan ışın üçüncü tabakaya geçer. Düzgün kristal merkezleri ışın demetinin kırınımına neden olur. Bu durum, bir yansıtıcı gratingin görünür ışını kırması olayı ile aynıdır. Kırınımın gerçekleşebilmesi için, atom tabakaları arasındaki mesafenin, ışının dalga boyuyla aynı büyüklükte olması ve ışını saçan merkezlerin çok düzgün yapılı olması gerekir.

1912'de W. L. Bragg X-ışınlarını Şekil 3.25'deki gibi bir kristale göndererek incelemeler yapmıştır. Burada, dar bir ışın demeti kristal yüzeyine θ açısı ile çarpılmaktadır; O, P ve R konumundaki atomlarla ışının etkileşimi saçılmaya yol açar.

Mesafe,

$$AP + PC = n\lambda \quad (3.3)$$

eşitliğiyle verilir, n bir tam sayıdır. Saçılan ışın kristalin içinde bulunur ve kristalin X-ışınını yansıtması beklenir. Burada,

$$AP = PC = d \sin \theta \quad (3.4)$$

eşitliği vardır. d , kristalin düzlemler arasındaki uzaklığı gösterir. Buna göre, θ açısı ile gelen demetin yapıcı (ışın şiddetini artırıcı) etkisi olması için

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.5)$$

bağıntısının bulunması gerekir. Bu eşitliğe Bragg eşitliği denir. Yani, bir kristale gönderilen X-ışınları kristalden sadece, gelen ışının sadece (3.5) eşitliğini sağlamasıyla yansıtılabilir. Diğer tüm açılarda ışını yok edici etkiler oluşur.

Bir taneciğin toz difraksiyonunun şekli, piklerin konumlarından (θ ve 2θ olarak) ve şiddetlerinden yararlanılarak tanımlanır. Difraksiyon açısı 2θ , bir takım kristalin düzlemler arasındaki mesafelerden saptanır. Bragg eşitliğiyle, kaynağın bilinen dalga

boyundan ve ölçülen açıdan d mesafesi kolaylıkla hesaplanır. Pik şiddetleri, her düzlem takımındaki atomik yansıtma merkezlerinin cinsine ve sayısına göre değişir. Bu tez kapsamında tüm elektrotların yapısal karakterizasyonları için Rigaku marka MiniFlex model XRD cihazı kullanılmıştır.

3.4. Kullanılan Programlar

1. Origin 8

Bütün grafik çizimler Origin 8 programında yapıldı ve ilgili parametre değerleri buradan hesaplandı.

2. FeliX32 Analysis (versin 1.2)

Lifetime değerleri için PTI cihazından çıkan veriler bu programda işlenmiş ve bu programda hesaplanmıştır.

3.5. Deneyler

3.5.1. PyB çözeltisi hazırlama

PyB $1,0 \times 10^{-3} \text{M}$ 'lik stok çözeltileri Metanol/Etanol (5,0 ml/20,0 ml) karışımı içerisinde hazırlandı. İstenilen konsantrasyonda çözelti hazırlamak için bu stok çözeltilerden 5, 10, 20, 30, 40, 50, 100 µl miktarlar alınıp uygun şişelere konuldu ve az miktardaki çözücüler argon gazı yardımıyla uçuruldu.

Kil içeren kolloidal çözeltisin hazırlanması: 5,0 mg Kil, 50 ml saf su ekleyip (100 ppm), 24 saat boyunca karıştırıldı. Bütün denemelerde kil konsantrasyonu sabit tutulmuştur. Kil içeren kolloidal çözelti, cam şişeler içerisindeki çözücüsü uçurulmuş her bir PyB üzerine 5,0 ml olarak ilave edildi. Bu şekilde istediğimiz konsantrasyonlardaki ($1,0 \times 10^{-3}$

⁶, $2,0 \times 10^{-6}$, $4,0 \times 10^{-6}$, $6,0 \times 10^{-6}$, $8,0 \times 10^{-6}$, $1,0 \times 10^{-5}$, $2,0 \times 10^{-5}$ M) Kil/PyB kompozit çözeltisi hazırlandı. Referans için PyB'nin etanol içerisinde $1,0 \times 10^{-6}$ M'lik çözeltisi hazırlandı.

3.5.2. Sülfö kromik asit çözeltisinin (cam temizleyici) hazırlanması:

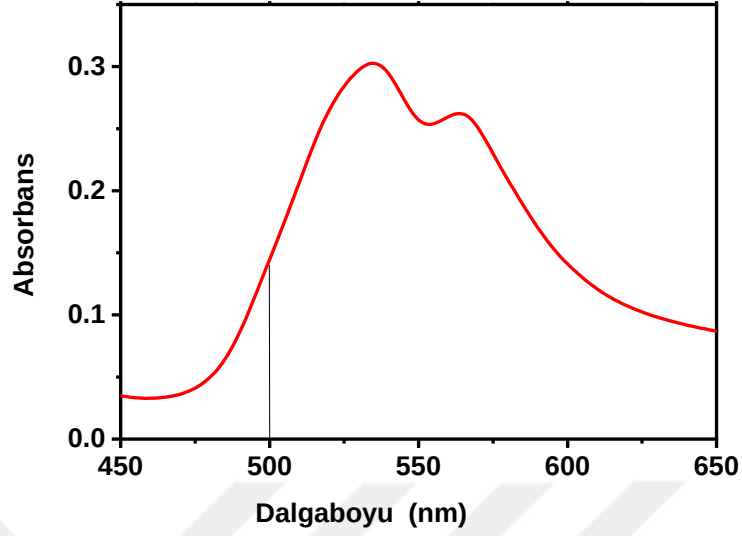
20 g Sodyum dikromat tartılır ve ısıya dayanıklı erlen içine konulur. Bulamaç haline getirmek için biraz su ilave edilir ve bulamacın üzerine yavaş yavaş 300 ml derişik sülfürik asit ilave edilir. Çok ısınır sa musluk suyu altında soğutulur. Bulamaç eriyene kadar yavaşça çalkalanır (Krause 1965).

3.5.3. Absorpsiyon spektrumlarının alınması

Hazırladığımız çözeltilerin zamana bağı (hemen, 1 saat sonra, 2 saat sonra, 3 saat sonra ve 24 saat sonra) absorpsiyon spektrumları 400 nm'den 700 nm'ye kadar alındı.

3.5.4. Floresans spektrumlarının alınması

24 saat sonra Kil/PyB kompozit yapının absorpsiyon spektrumu alındıktan sonra numunelerin absorpsiyon spektrumuna bağı olarak floresans spektrumları alındı. Kil/PyB kompozit absorpsiyon spektrumları yardımıyla uyarma dalga boyu 500 nm seçildi. Bu dalga boyu her numune için kullanıldı (Şekil 3.26).



Şekil 3.26. Kıl/PyB kompoziti için absorpsiyon spektrumu yardımıyla uyarma dalga boyu seçilmesi

Floresans spektrumları durağan hal ve zamana bağlı olarak alındı. Floresans spektrumları durağan hal için cihazda yarık aralıkları duruma göre 3-5 nm veya 5-10 nm'ye ayarlandı. Elde edilen veriler *Origin graph8* programına transfer edildi ve spektrumları çizildi.

Zamana bağlı floresans verileri *FeliX33* Programına transfer edildi ve spektrumlar üzerinden özel parametreler bulundu. Deneyden önce ve sonra kuvvetler sülfö kromik asit çözeltisinde yıkandı.

3.5.5. XRD ve SEM ve FTIR spektrumları alınması

Örnekler hazırlandıktan 24 saat sonra, cam şişedeki numuneler bir dolapta ağızları açık bir şekilde çözücülerini uçurmak amacıyla bırakıldı. Elde edilen toz numuneler ile XRD, SEM ve FT-IR analizleri yapıldı. FT-IR spektrumu alınması amacı ile numunelerimiz KBr ile karıştırıldı.

3.5.6. Farklı pH'larda deneylerin yapılması

Kil çözeltisi hazırladıktan sonra farklı pH'lara ayarlandı (2, 4, 6, 7, 8, 10 gibi) ve 24 saat sonra tekrardan pH'ları ölçüldü. Değişen pH'lar tekrardan ayarlandı ve tekrar 6 saat beklenildi, pH değişmedikten sonra, aynı deneyler birinci aşamadaki gibi yapıldı (absorpsiyon-floresans spektrumları alındı). pH'ları ayarlamak için HCl (0,1 M) ve NaOH (0,1 M) çözeltileri kullanıldı. Farklı pH'larda, farklı konsantrasyonlarda ve farklı zamanlarda (hemen, 1 saat, 2 saat ve 24 saat) absorpsiyon ve floresans spektrumları alındı. Aynı zaman ve aynı konsantrasyonlardaki fakat farklı pH'lardaki spektrumlar farklı sonuçlar gösterdiler.

3.5.7. Kil/PyB kompozitinin spin-coating yöntemiyle film yapımı ve özelliklerinin incelenmesi

Cam tabakalar uygun boyutta kesildi. Camların yıkanma aşaması: önce camlar aseton çözeltisine daldırıldı ve 15 dakika ultrasonik karıştırıcıya konuldu sonra bu iş etanol ve su çözücülerini ile de yapıldı. Cam tabakaları hidrofilik yapmak için PVA (poly vinyl alcohol) çözeltisine daldırıldı ve daha sonra kauçuk bir tabaka üzerine yerleştirildi. Kurumaları için bekletildi. Polivinil alkol çözeltisinin hazırlanması: 100 ml saf su 60°C'de ısıtıldı ve 1,0 g PVA 1 saat içinde bunun üzerine karıştırılırken ilave edildi. Kil çözeltisinin konsantrasyonu 5 kat artırıldı ve 25 mg/50 ml yapıldı, boyar madde moleküllerinin kil çözeltisi içindeki konsantrasyonu $5,0 \times 10^{-5}$ M olarak ayarlandı, kil çözeltisinin pH'sıda 10 olarak düzenlendi. Çünkü agregasyon bu pH'da çok iyi gözükmetedir. Çözeltinin sıcaklığı 60°C olarak belirlenmiştir, bu sayede çözelti cam tabaka üzerinden hızlı buharlaşmaktadır. Boya ve kil birbirlerine karıştıktan sonra 30 dakika bekletildi, sonra film yapımına geçildi. Camlar spin coating cihazının üstüne konuldu ve hazırlanan çözelti mikro pipetle camın üzerine damlatıldı. Cihaz 2500 rpm ile çalıştırıldı, döndürme bir dakika sürdürüldü. Bu işlem 4 kere tekrar edildi. Sonra kaplanmış cam bir dolaba koyuldu ve onun iyi kuruması için 1 saat bekletildi. Elde edilen spin coating filminin absorpsiyon ve floresan spektrumları alındı. Başka bir aşamada filmin üzerine farklı çözücüler eklendi absorpsiyon spektrumları alındı. Dimer

ve monomer pikinin birbirlerine karşı değişimleri incelendi. Eklenen çözücüler: Metanol, Etanol, Propanol, Butanol, Pentanol, Hekzanol, Aseton, Dekanol:Aseton (3:1 v/v) karışımından ibarettir. Bu çözücülerden agregasyon pikini en çok etkileyen Dekanol-Aseton karışımı olmuştur.

3.5.8. Kil/PyB etkileşimine ait adsorpsiyon izotermi ve kinetik inceleme

pH=7 ve 25°C’da PyB’nin kil içeren kolloidal sulu çözeltisinin adsorpsiyon incelemesi, PyB’nin başlangıç konsantrasyonları, $1,0 \times 10^{-5}$, $5,0 \times 10^{-5}$ ve $1,0 \times 10^{-4}$ M ve kil konsantrasyonu, 50 mg kil/10 ml deiyonize saf su olduğu şartlarda incelenmiştir. Kil/PyB kompozitinin iyon değişme kapasitesinin %3 olduğu şartlarda çalışılmıştır. PyB kil kolloidal sulu çözeltisi değişik zamanlarda adsorpsiyon dengesine ulaşmak için karıştırılmış, sonra örnekler santrüfjülenerek konsantrasyon analizi yapılmıştır.

Denklem 3.6 yardımıyla adsorplanan madde miktarı belirlenmiştir.

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (3.6)$$

C_0 : PyB nin çözeltideki başlangıç konsantrasyonu (mg/L)

C_e : Adsorpsiyon sonucu çözeltide kalan maddenin dengedeki konsantrasyonu (mg/L),

q_e : Adsorbanın birim kütlesi başına adsorplanan madde miktarı (mg/g),

m : Adsorbentin kütlesi (g)

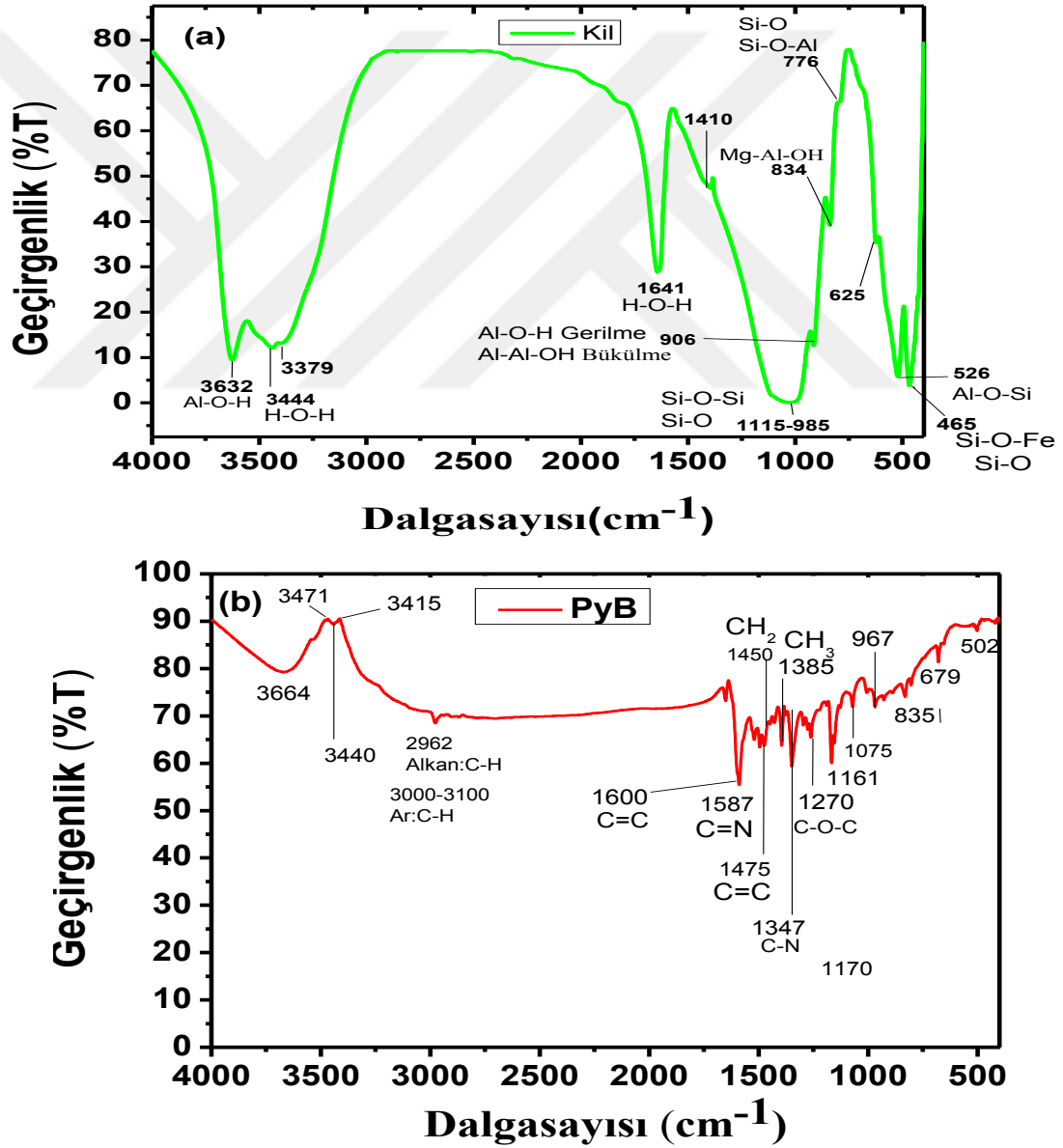
V : Çözeltinin hacmi (L)

Bu veriler ışığında hem adsorpsiyon izoterm çalışmaları hem de kinetik incelemeler gerçekleştirilmiştir

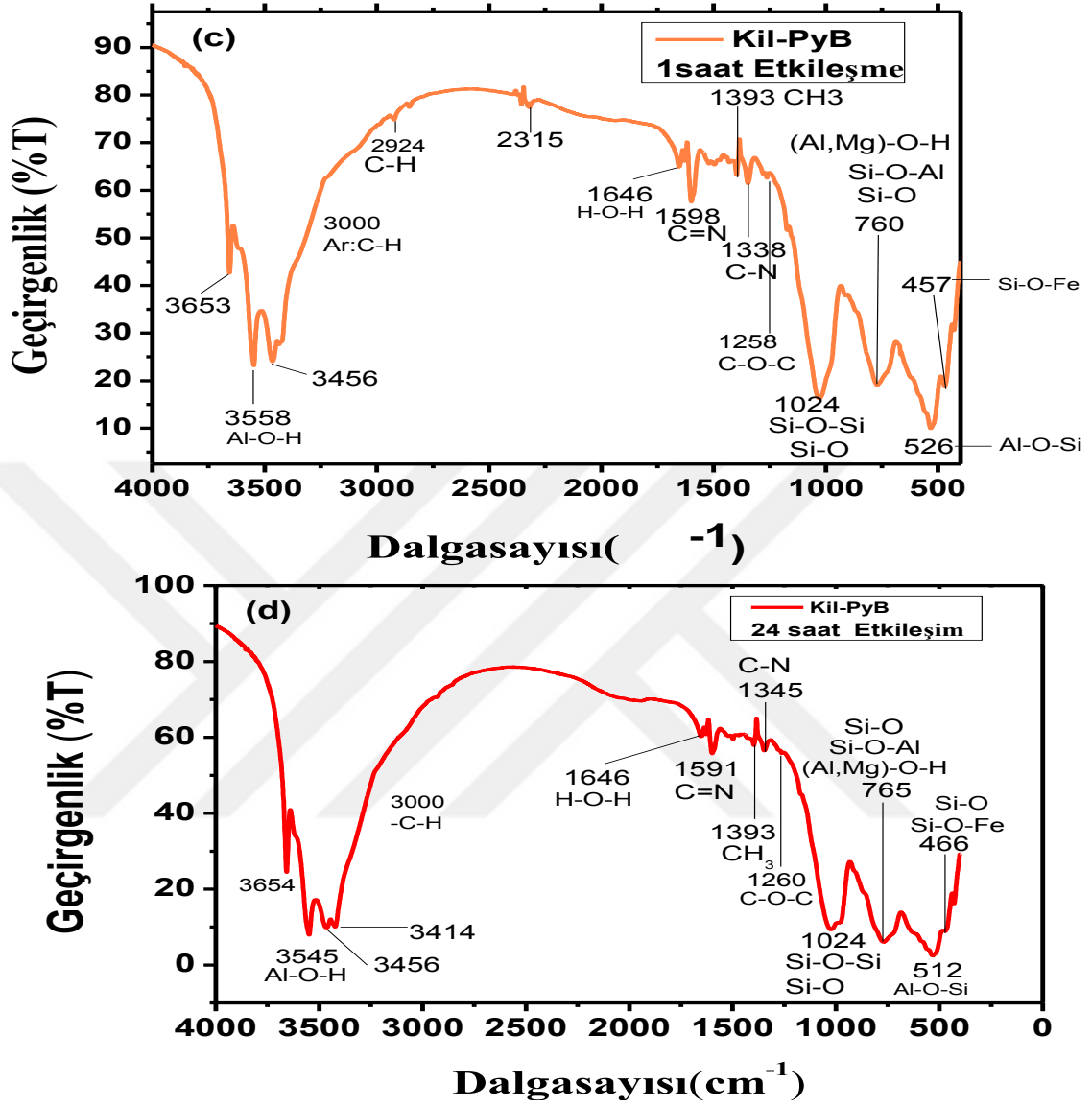
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Kil/PyB Kompozitinin FTIR, SEM ve XRD ile İncelenmesi

Kil/PyB'dan oluşan kompozit, FTIR, SEM, XRD spektroskopik tekniklerine göre incelendi. FTIR spektrumu Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1. (devam)



Şekil 4.1. (a) Kıl (Bentonit), (b) PyB bileşiği, (c) Kıl/PyB, 1 saat etkileşmeden sonrası ve (d) Kıl/PyB 24 saat etkileşmeden sonra FTIR spektrumları

Çizelge 4.1. (a) Kıl için karakteristik IR bant değerleri

Kıl		
Bant (cm ⁻¹)	%T	
3626	9,4	Al-O-H gerilme (oktahedral yapı içinde)
3436	12,12	H-O-H gerilme
3378	13,61	
1643	28,78	H-O-H gerilme

Çizelge 4.1. (a) devam

1415	48,32	
1020	0,096	Si-O-Si, Si-O gerilme
915	12,62	Al-O-H gerilme, Al-Al-O Bükülme
840	39,14	Mg-Al-OH Bükülme
777	72,15	Si-O-gerilme, Si-O-Al gerilme, (Al, Mg)-OH
693		
624	35,23	
519-523	5,80	Al-O-Si
468	3,80	Si-O-Fe, Si-O gerilme

Çizelge 4.1. (b) PyB için karakteristik IR bant değerleri

PyB		
Bant (cm ⁻¹)	%T	
3661		
3440		
2962-3100	68,72	Alkan: C-H ve Ar: C-H
1600 ve 1475	59	C=C
1587	55	C=N
1450	68	CH ₂
1370	63	CH ₃
1347	60	C-N
1270	65	C-O-C
1161		
1075		
967		
835		
679		
502		

Çizelge 4.1. (c) Kil/PyB (kompozit) için karakteristik IR bant değerleri

Kil/PyB (kompozit)		
Bant (cm ⁻¹)	%T	
3653	42	
3558	23	Al-O-H
3000	68	Ar: C-H
2924	75	Alkan: C-H
2315	77	
1646	65	H-O-H
1598	58	C=N
1393	63	CH ₃
1338	61	C-N
1024	16	Si-O-Si, Si-O
760	19	Si-O, Si-O-Al, (Al, Mg)-O-H
526	10	Al-O-Si
457	19	Si-O-Fe, Si-O

Çizelge 4.1. (d) Kil/PyB (kompozit) 24 saat etkileşmeden sonra karakteristik IR bant değerleri

Kil/ PyB (kompozit)		
Bant (cm ⁻¹)	%T	
3653	24	
3545	9,0	Al-O-H
3456	10	H-O-H
3000	61	Ar: C-H
2924	71	Alkan: C-H
1646	60	H-O-H
1591	56	C=N
1393	58	CH ₃
1345	57	C-N
1024	10	Si-O-Si
765	6,0	(Al,Mg)-O-H
512	2,5	Al-O-Si
466	8,0	Si-O-Fe

Bentonit partiküllerinin FTIR spektrumunda bulunan önemli bantlar Şekil 4.1.a ve Çizelge 4.1a da gösterilmiştir. Çizelge 4.1.a'deki deneysel değerler, referanslardaki bulgular ile uyumludur (Nayak and Singh 2007). Spektrumda geçirgenlikleri çok az olan bantlar ve metal içeren bantlar önemlidiler. Geçirgenlikleri çok az olan bantlar kilin spektrumunu tanımlamakta kullanılmaktadırlar ve metalik titreşim bantları kil ile PyB'nin etkileşimini ispatlamaktadır. Metal içeren bantlar, Al-O-H titreşim bandı 3632 cm^{-1} , Si-O-Al 776 cm^{-1} , Si-O-Fe 465 cm^{-1} , Al-O-Si 526 ve 776 cm^{-1} , Mg-Al-OH 834 cm^{-1} , Al-O-H 3632 cm^{-1} ve geçirgenlikleri çok az olan bantlar ise Si-O-Si $985\text{-}115\text{ cm}^{-1}$ aralığında ve H-O-H 1641 cm^{-1} dalgasayılarında gözükmektedir.

PyB'nin FTIR spektrumu Şekil 4.1.b'de ve önemli bantları Çizelge 4.1.b'de görülmektedir. Çizelge 4.1.b'deki deneysel değerler, referanslardaki bulgular ile uyumludur (Tabak vd 2014). Bu spektrumda iki tür önemli bant vardır; birincisi PyB'yi tanımlamak için kullanılan bantlar, CH_3 1385 cm^{-1} , C=C 1600 cm^{-1} , alkan C-H 2962 cm^{-1} ve Ar C-H $3000\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$ aralığındaki dalgasayılarıdır. İkincisi azot ve oksijen içeren gruplardaki etkileşmeyi göstermek için kullanılan C-O-C 1270 cm^{-1} , C-N 1347 cm^{-1} ve C=N 1587 cm^{-1} dalgasayısında bulunan bantlardır.

Kil/PyB kompozitinin oluşumuna ait 1.saat FTIR spektrumu Şekil 4.1.c'de verilmiştir. Bu spektrumun önemli bantları Çizelge 4.1.c'de gösterilmiştir. Bu spektrumda iki tür bant bizim için önemlidir. Birincisi, kili tanımlamak için kullanılan Si-O-Si 1024 cm^{-1} H-O-H 1646 cm^{-1} ve 3456 cm^{-1} dalgasayılarındaki bantlar ve PyB'yi tanımlamak için kullanılan CH_3 1393 cm^{-1} , alkan C-H 2924 cm^{-1} , Ar C-H 3000 cm^{-1} , C=C 1600 cm^{-1} dalgasayılarındaki bantlardır. İkincisi ise kil ile PyB'nin etkileşmesini göstermek için dalgasayılarındaki kayma (Si-O-Fe ($465 \rightarrow 457\text{ cm}^{-1}$), Al-O-Si ($776 \rightarrow 760\text{ cm}^{-1}$), Al-O-H ($3632 \rightarrow 3558\text{ cm}^{-1}$), C-O-C ($1270 \rightarrow 1258\text{ cm}^{-1}$), C-N ($1347 \rightarrow 1338\text{ cm}^{-1}$) ve C=N ($1598 \rightarrow 1598\text{ cm}^{-1}$)) ile kompozitin oluşumu ispatlanmaktadır (Pavia *et al.* 2015; Tabak vd 2014; Rostami vd 2015).

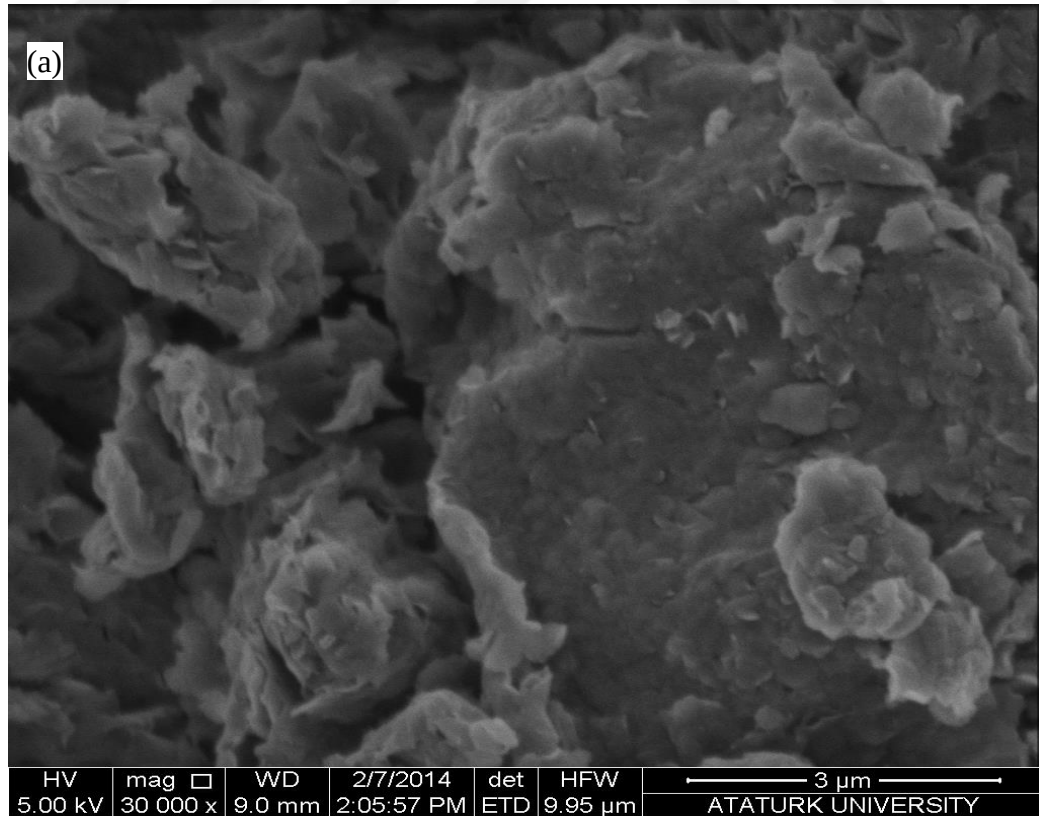
Kil/PyB kompozitinin 24 saat etkileşimden sonra alınmış FTIR spektrumu Şekil 4.1.d'de verilmiştir. Bu spektrumun önemli bantları Çizelge 4.1.d'de gösterilmiştir. Bu

spektrumda zamanla birlikte değişen bantlar şunlardır; Al-O-S ($526 \rightarrow 512 \text{ cm}^{-1}$), (Al,Mg)-O-H ($760 \rightarrow 766 \text{ cm}^{-1}$), C-N ($1338 \rightarrow 1345 \text{ cm}^{-1}$), C=N ($1598 \rightarrow 1591 \text{ cm}^{-1}$), Al-O-H ($3558 \rightarrow 3545 \text{ cm}^{-1}$) ve C-O-C ($1258 \rightarrow 1270 \text{ cm}^{-1}$).

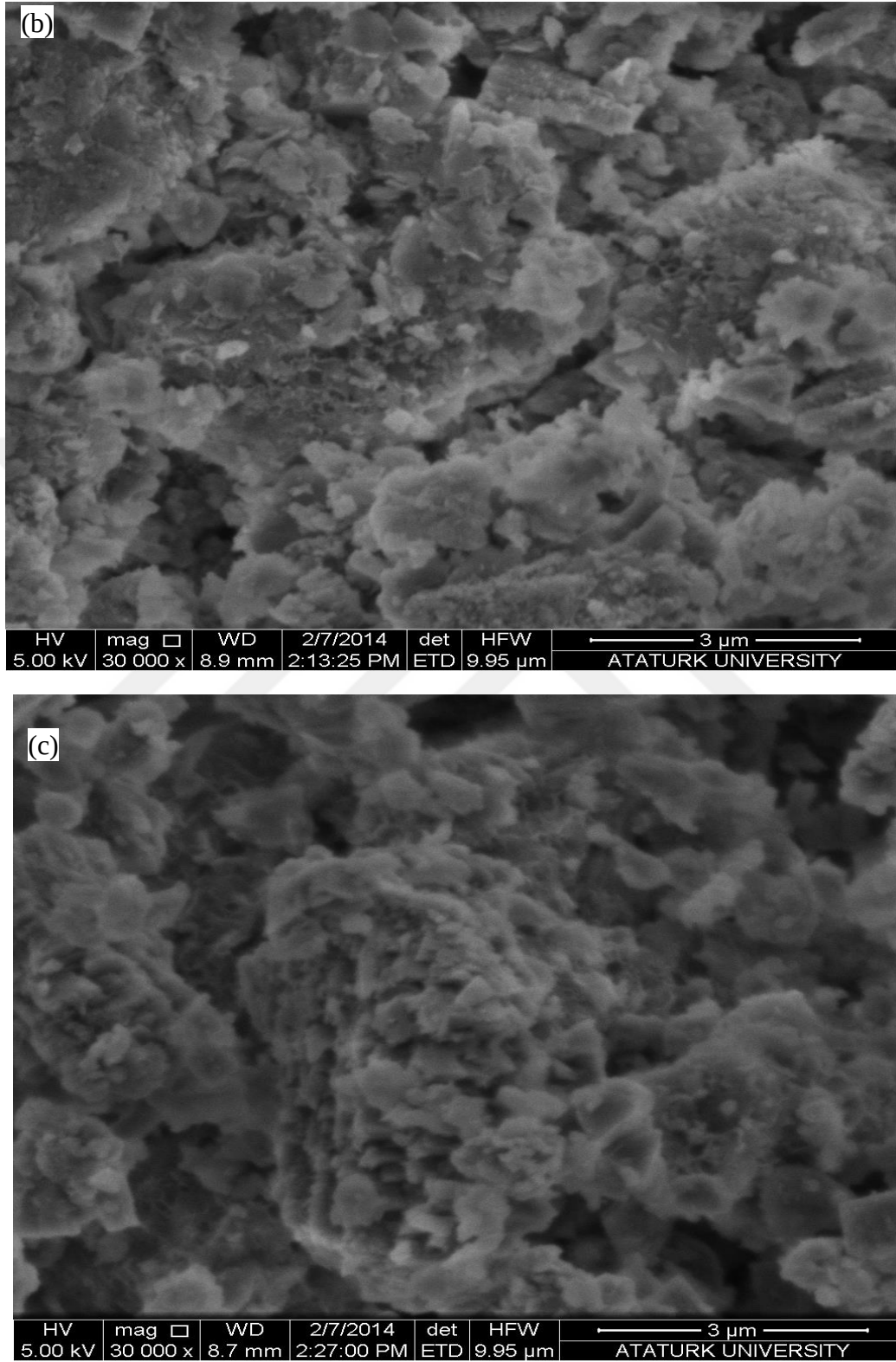
Bu FTIR spektrumlarında etkileşmeye giren grupların metal, azot ve oksijen olan gruplar olduğu görülmektedir. Bunun nedeni ise; oksijen ve azotun değerlik elektronları yapıdaki metallerin boş orbitalleri ile etkileşiminden kaynaklanmaktadır.

Bir saat etkileşmeden sonra spektrumda 2315 cm^{-1} dalgasayısında görülen bandın 24 saat etkileşimden sonra ortamdan kaybolmasıyla kil ile PyB'nin etkileşiminin zamanla değiştiğini göstermektedir.

Kil ve Kil/PyB kompozitin morfolojik özellikleri SEM görüntüleriyle incelenmiş ve Şekil 4.2'de gösterilmiştir.



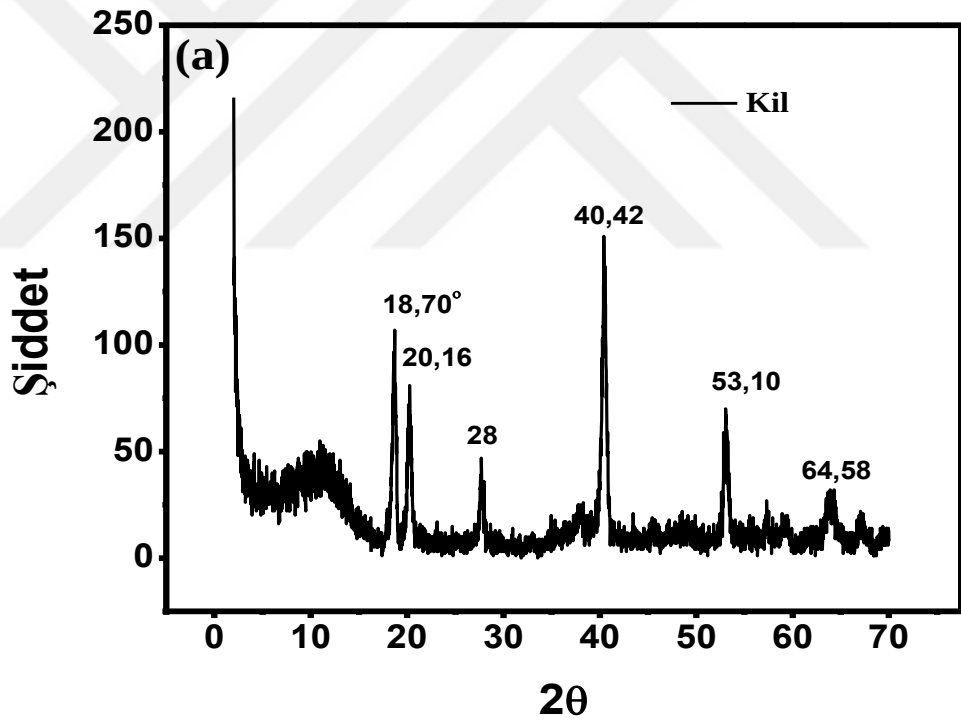
Şekil 4.2. (devam)



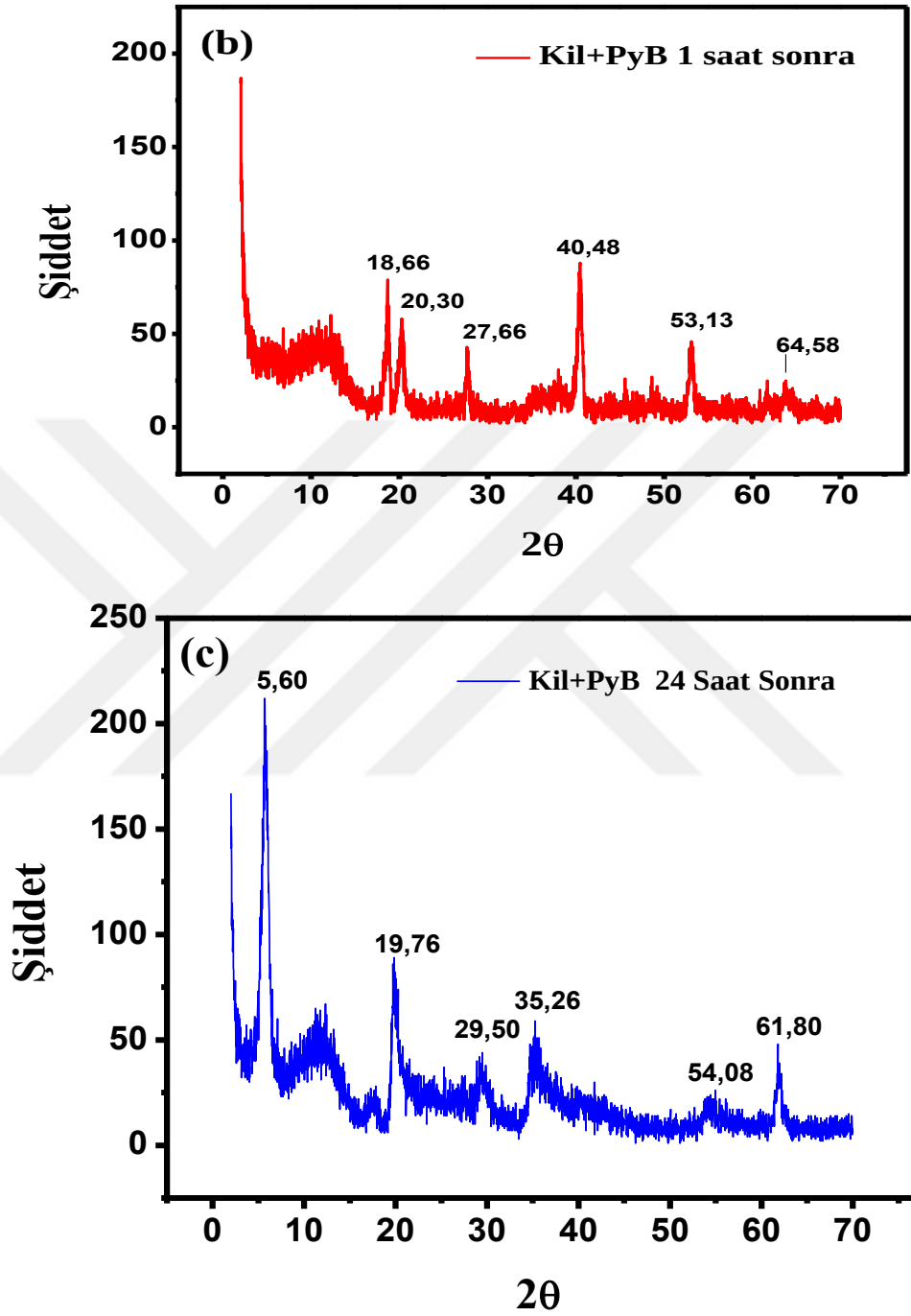
Şekil 4.2. (a) Kil partikülleri, (b) Kil/PyB nanokompoziti (1saat etkileşimden sonra) ve (c) Kil/PyB nanokompozitine (24 saat etkileşimden sonra) ait SEM görüntüleri

Görüntülerin hepsinde büyük ve küçük düzlem partiküller olduğu görülmektedir. SEM görüntülerinde kil ile PyB bileşiği etkileşime girdiğinde büyük partiküllerin küçüldüğü ve küçüklerin çoğaldığı açıkça görülmektedir (Şekil 4.2.b). Bu durum morfolojik yapının değiştiğinin ve nanokompozit yapının oluştuğunun açıkça göstergesidir. Oluşan Kil/PyB nanokompozitinin zamana bağlı SEM görüntüleri incelendiğinde ise zamanla (24 saat içerisinde) büyük partiküllerin daha küçük partiküllere bölündüğü görülmektedir (Şekil 4.2.c). Zaman içerisinde PyB moleküllerinin kil yüzeyine adsorbe olduğu ve daha küçük kil partiküllerinin oluştuğunu söylemek mümkündür.

Kil ve kil/PyB kompozitlerine ait XRD görüntüsü ise Şekil 4.3’de verilmiştir.

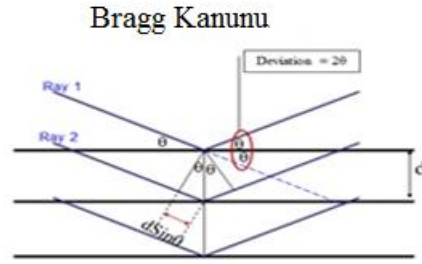


Şekil 4.3. (devam)



Şekil 4.3. (a) Kıl, (b) Kıl/PyB (10 dakika karıştırımdan sonra) ve (c) Kıl/PyB (24 saat karıştırımdan sonra) XRD spektrumları

Bragg Kanununun yardımıyla kıl tabaklarının birbirlerinden ayrıldığı belirlenebilir (Şekil 4.4) (Pop, 1997).



Şekil 4.4. XRD spektrumunda, Bragg kanununda kullanılan parametrelerin gösterilişi

Bragg kanunu ait denklem aşağıda verilmiştir.

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.1)$$

Denkleme göre: λ ; x-Işınının dalga boyunu, n ; tam dalgaboyu sayısı (1,2,3,..), d ; tabakalar arası mesafeyi, θ ; Bragg açısını göstermektedir.

Bragg kanunu yardımıyla, XRD spektrumundan tabakaların aralıkları hesaplanmış, bu veriler Çizelge 4.2’de özetlenmiştir.

Çizelge 4.2. *Bragg* kanunu ile XRD spektrumdan hesaplanan tabakaların aralıklarına ait değerler

İlk Karıştırmada	24 saat sonra
$2\theta = 18,66^\circ \rightarrow 1,54\text{\AA} = 2d\sin 9,33$	$2\theta = 5,60^\circ \rightarrow 1,54\text{\AA} = 2d\sin 2,8$
$d = 4,74 \text{\AA}$	$d = 15,76 \text{\AA}$

Kil tabakalarının etkileşime girerek birbirinden ayrışmasıyla tabakalar arasındaki mesafe $4,74\text{\AA}$ dan $15,76 \text{\AA}$ ya çıkmıştır.

Scherrer denklemi yardımıyla XRD spektrumlarından elde edilen verilerle partikül boyutları hesaplanabilmektedir (Jaboyedoff and Thelin 1999). Scherrer Denklemi aşağıdaki gibidir.

$$L = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (4.2)$$

Burada λ ; X-ışını dalga boyunu, B; Pik maksimumunun yarısındaki maksimum genişliği, K; Kristal biçimine bağlı bir sabiti (genellikle 0,89 olarak alınır), θ ; Bragg açısını, L; Kristal büyüklüğünü temsil etmektedir.

Spektrumdan elde edile L'nin birimi derece cinsindendir. Onu kullanmadan önce radyana çevirmek gerekir. Spektrumdan ölçülen L bu formda ($\frac{\pi x \theta}{180} = Rad$) radyana çevrilebilir.

XRD spektrumları ana piki Scherrer denklemi yardımıyla incelenip değerlendirildiğinde elde edilen veriler ışığında hesaplanan değerler Çizelge 4.3 de özetlenmiştir.

Çizelge 4.3. Kilin, Kil/PyB (1 saat etkileşmeden sonra) ve Kil/PyB (24 saat etkileşmeden sonra) XRD spektrumunda ana piki Scherrer denklemlle hesaplanan tanecik boyutları

	Kil tanecikleri boyutu: L	Kil+PyB ilk zamanda taneciklerin boyutu: L	Kil+PyB 24 saat sonra taneciklerin boyutu: L
Ana pik: 2θ	$40,42^\circ$	$40,48^\circ$	$35,26^\circ$
Kil tanecikleri boyutu: L	19,47nm	15,46nm	13,17nm

Kilin temel piki Şekil 4.3.a'da $2\theta=40,42^\circ$ de görülmektedir. Kil/PyB 1saat etkileştikten sonra alınan XRD spektrumunda ise bu temel pik $2\theta=40,48^\circ$ de görülmektedir (Şekil 4.3.b). Bu iki pik karşılaştırıldığında, Kil/PyB ye ait kil pikinin şiddetinin azaldığı ve bandın yarı maksimum genişliğinin arttığı görülür. Bu sonuçlardan yararlanarak Kil/PyB yapısındaki kil partiküllerinin boyutunun 4 nm azaldığı hesaplanmıştır (Çizelge

4.3.). Kilin PyB ile 24 saat etkileşimi tamamlandıktan sonra da XRD spektrumu alınmıştır (Şekil 4.3.c). Kil/PyB ile 24 saat etkileştikten sonra; kilin temel pikinin $40,42^\circ$ den $35,26^\circ$ ya kaydığı, bant şiddetinin azaldığı ve bandın yayvan olduğunu, yarı maksimum genişliğinin arttığı, görülmektedir. Bu durum, kil nanopartiküllerinin daha da küçüldüğünü göstermektedir. Kil partikül boyutunun başlangıçtakine göre 6,29 nm azaldığı tespit edilmiştir (Çizelge 4.3.).

Spektrumlardan görüldüğü gibi boyar madde molekülleri kil partiküllerinin arasına girerek zamanla kil partiküllerinin boyutlarının küçülmesine neden olmaktadır.

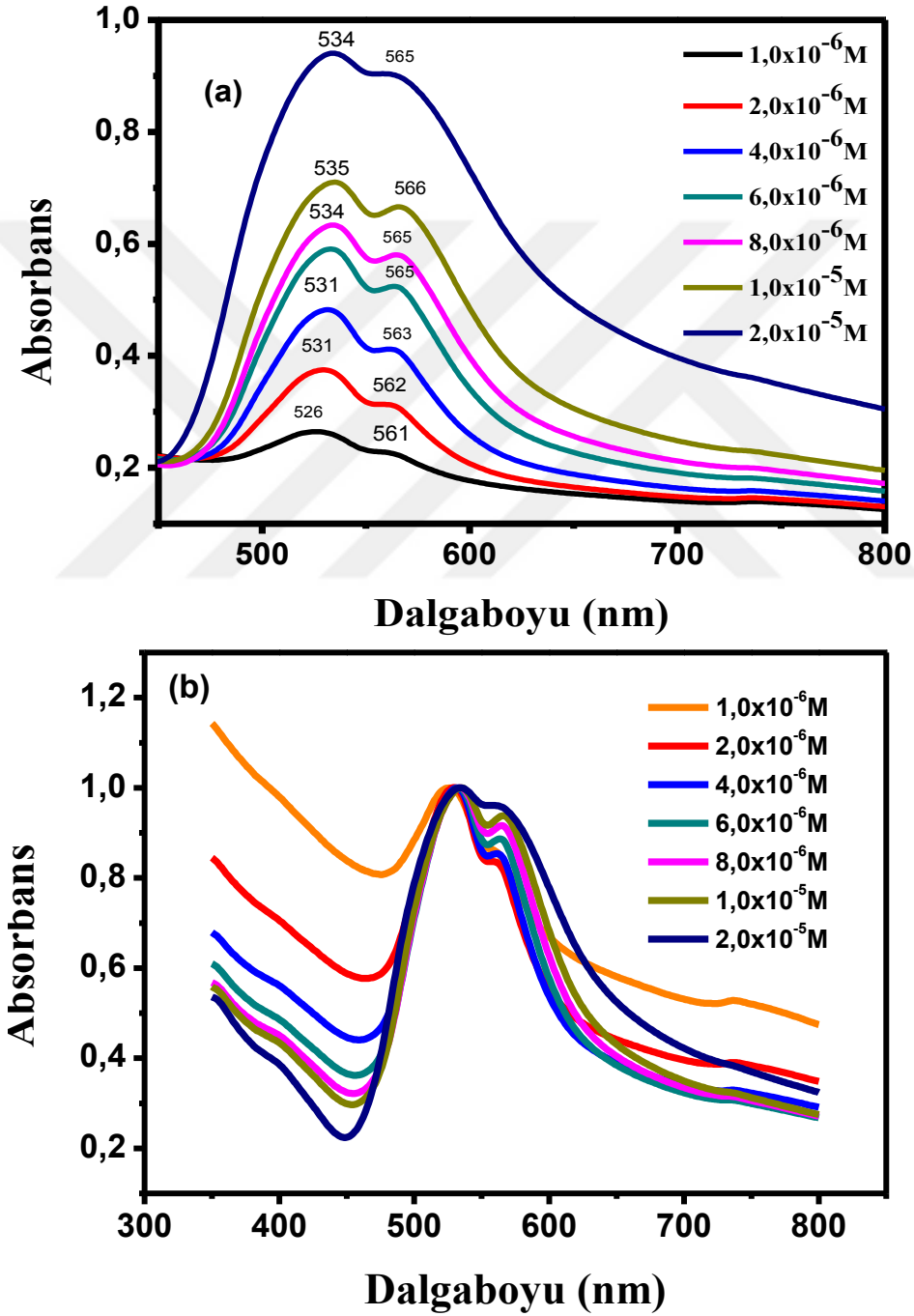
4.2. Kil/PyB Kompozitinin Fotofiziksel Özellikleri

4.2.1. Konsantrasyon ve zaman etkisi

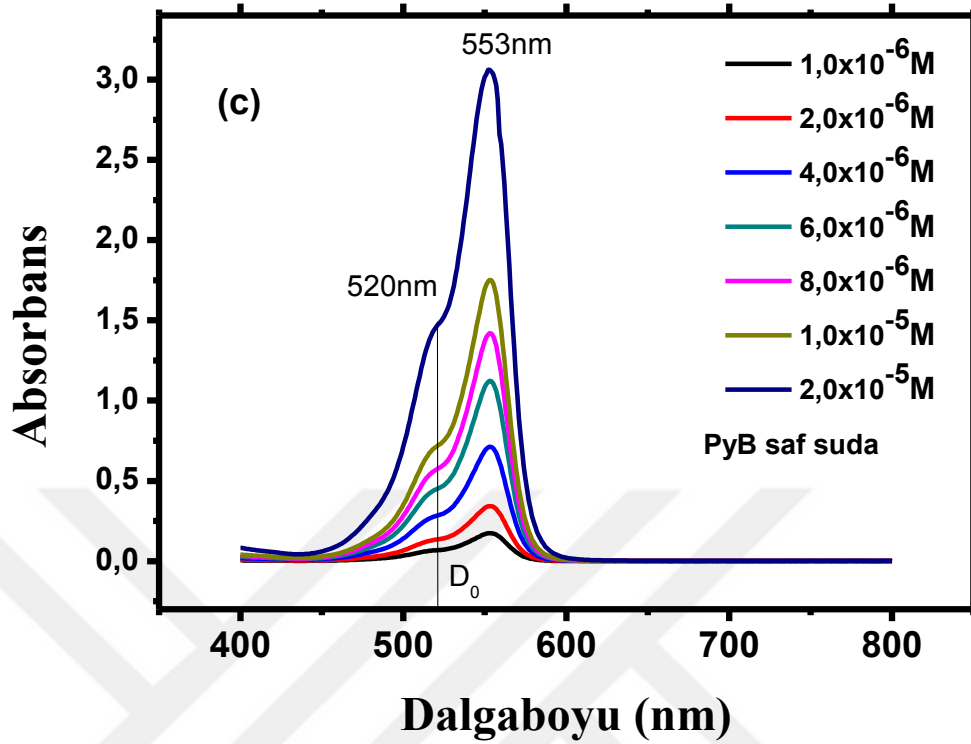
PyB moleküllerinin kil partikülleriyle etkileştiği belirlendikten sonra bu etkileşime zamanın ve konsantrasyonun etkisi bu bölümde tartışılacaktır.

Boyar madde molekülleri, kil partikülleri ile etkileştikten sonra farklı özellikler gösterdikleri bilinmektedir (Meral vd 2011a). Boyar madde moleküllerinin çözeltiler içerisinde özelliklerinden söz ederken, çözeltiliye başka madde ilavelerinin ve eklemelerinin boyar maddeler üzerinde etkisi olduğunu ve boyar maddenin özelliklerinde önemli değişimlere neden olduğu bilinmektedir. Çözelti içerisine kil ilave edildiğinde moleküller arası etkileşimlerin yani su-kil arası ve kil tabakalarının kendi aralarındaki moleküler kuvvetler boyar maddelerin kil tabakaları tarafından adsorbe edilmesinden dolayı büyük bir değişikliğe uğradığı ve değiştiği bilinmektedir. Buna bağlı olarak PyB moleküllerinin sulu ortamda kil yüzeyleri tarafından adsorbe olduktan sonra fotofiziksel özelliklerinde değişimler meydana gelmektedir. Bu nedenle kolloidal kil çözeltisindeki PyB moleküllerinde meydana gelen değişimleri anlamak ve zamana bağlı olarak değerlendirmek için PyB bileşiğinin fotofiziksel özellikleri spektroskopik tekniklerle incelenmiştir. PyB bileşiğinin özelliklerinin kil çözeltisinde konsantrasyon

ve zamana bağılı olarak değiştiği ve bu iki parametreden etkilendiği açıkça görülmektedir. Kıl/PyB çözeltisi hazırlandıktan 1 dakika sonra absorpsiyon spektrumları kaydedilmiş ve Şekil 4.5.a'da verilmiştir. Şekil 4.5.b'de ise H-agregasyonuna ait banda göre normalize edilmiş absorpsiyon spektrumu verilmiştir.



Şekil 4.5. (devam)



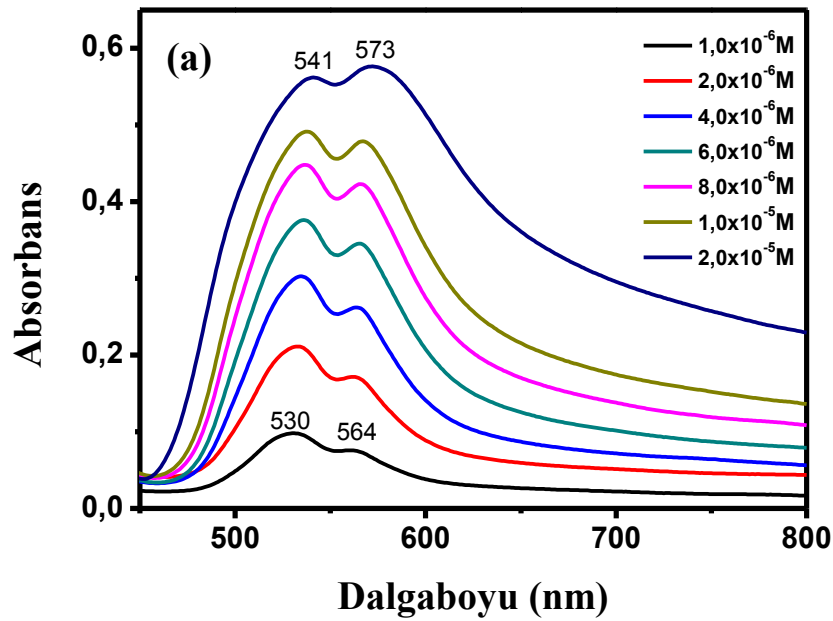
Şekil 4.5. (a) PyB bileşiğinin koloidal kil çözeltisi içerisindeki 1. dakikadaki absorpsiyon spektrumu (b) normalize absorpsiyon spektrumu (c) PyB bileşiğinin saf su çözeltisi içerisindeki absorpsiyon spektrumu

PyB nin koloidal kil çözeltisi içerisindeki absorpsiyon spektrumu $1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$ – $2,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ arasındaki konsantrasyonlar kullanılarak alınmıştır (Şekil 4.5.a). Çok seyreltik konsantrasyonlarda ($1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$) absorpsiyon spektrumunda 526 nm ve 561 nm civarında iki band maksimumu olduğu görülmektedir. PyB nin 526 nm deki absorpsiyon piki H-agregasyona aitken, 561 nm deki piki monomer banda ait pik olduğu bilinmektedir (Arık ve Onganer 2003). PyB molekülünün su içerisindeki absorpsiyon spektrumunda H-agregasyona ait olan pikin 520 nm gözlemlenmesi zayıftır (Gür vd 2013) (Şekil 4.5.c). Ancak koloidal kil çözeltisinde H-Agregasyon pikinin oluştuğu ve bir agregasyon oluşumunun kesin varlığı Şekil 4.5.a ve b’de açıkça görülmektedir.

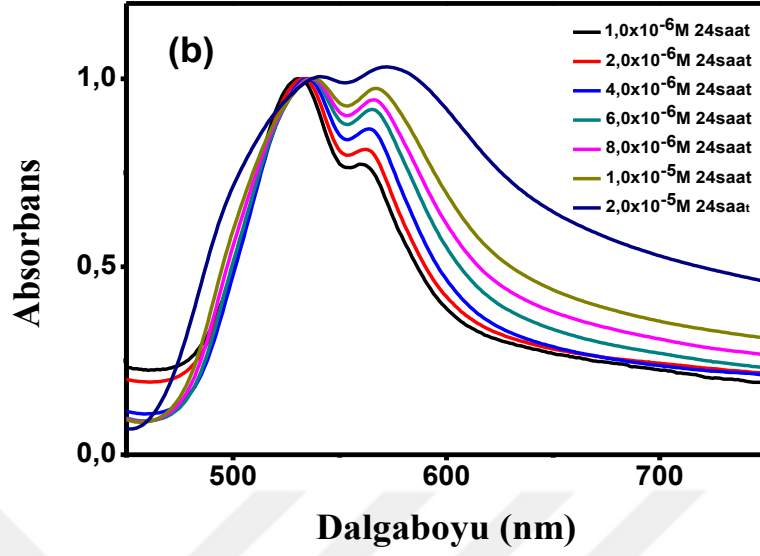
PyB bileşiğinin konsantrasyonu artırıldığında özellikle $1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ ve onun altında boyar madde konsantrasyonlarında H-agregasyona ait pikin şiddetinin arttığı monomere göre daha yüksek olduğu görülmektedir. Aynı zamanda H-agregasyon piki ile

monomere ait pik kıyaslandığında da monomer pikinde önemli bir artış görülmezken agregasyon pikinin şiddetinin monomere göre şiddetle arttığı açıkça görülmektedir. Bu durum boyar maddeye ait konsantrasyon artışının agregasyonu artırdığını açıkça kanıtlamaktadır. PyB bileşiğinin yüksek konsantrasyonlarında H-agregasyon pikinin maksimumu 526 nm de, 535 nm ye göre yaklaşık 9 nm kırmızıya kayarken, monomer pikinin ise 560 nm den 566 nm'ye kaydığı ve bantta bir genişleme olduğu açıkça görülmektedir (Şekil 4.5.b). Bu durum agregasyona bağlı olarak boyar maddenin mikroçevresindeki polarite vb fiziksel parametrelerin de değiştiğinin göstergesidir (Bujdák 2006). $2,0 \times 10^{-5}$ M konsantrasyonda ise pikin genişlenmesinin arttığı ve absorpsiyon spektrumuna ait bant maksimumunun genişliği $\approx (\Delta\lambda=70 \rightarrow \Delta\lambda=126 \text{ nm})$ civarında olduğu görülmektedir. Bu durum agregasyon ihtimalini artırmaktadır (Bayraktutan vd 2016).

PyB ile kil arasındaki agregasyona zamanın etkisini belirleyebilmek için PyB–Kil nanokompozitinin 1 dakika ile 24 saat arasında değişen zamanlarda absorpsiyon spektrumları kaydedildi (Şekil 4.6).



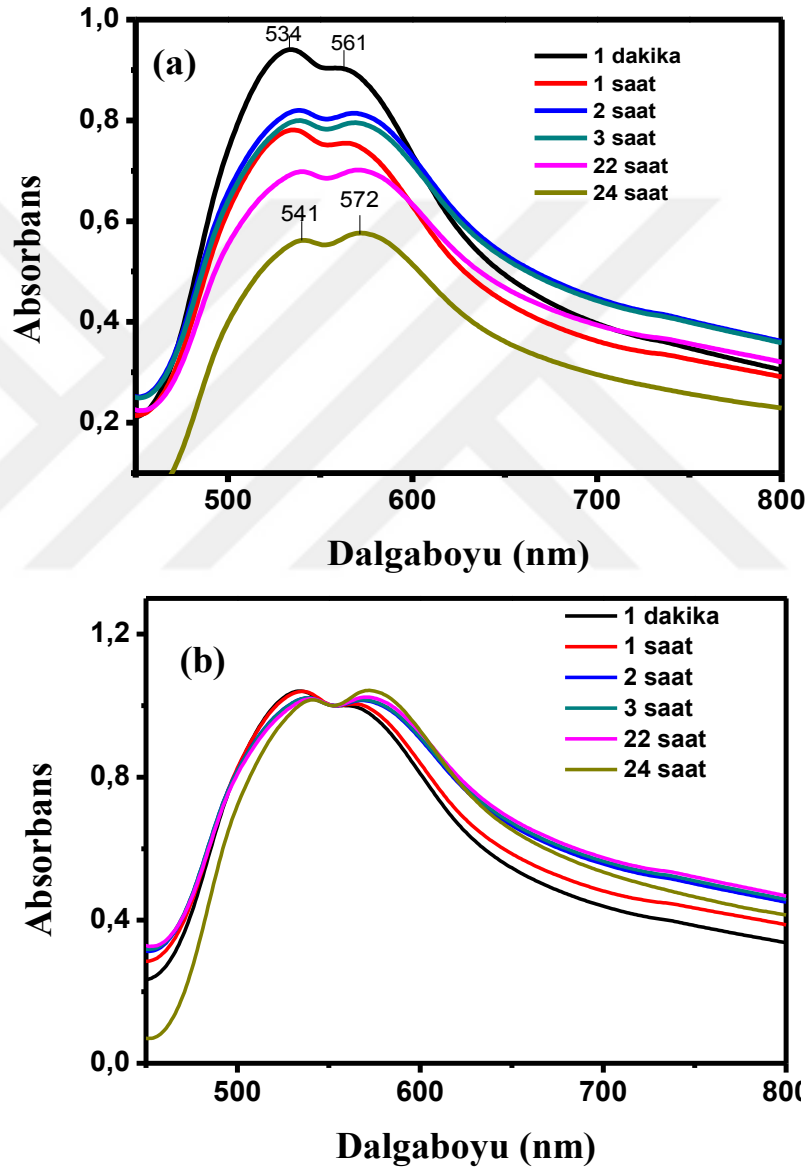
Şekil 4.6. (devam)



Şekil 4.6. (a) PyB'nin kil içeren koloidal çözeltisinde alınan absorpsiyon spektrumu, konsantrasyona bağlılığı, 24 saat etkileşimden sonra (b) Absorpsiyon spektrumunun H-agregasyon maksimumunda normaliz edilmiş hali

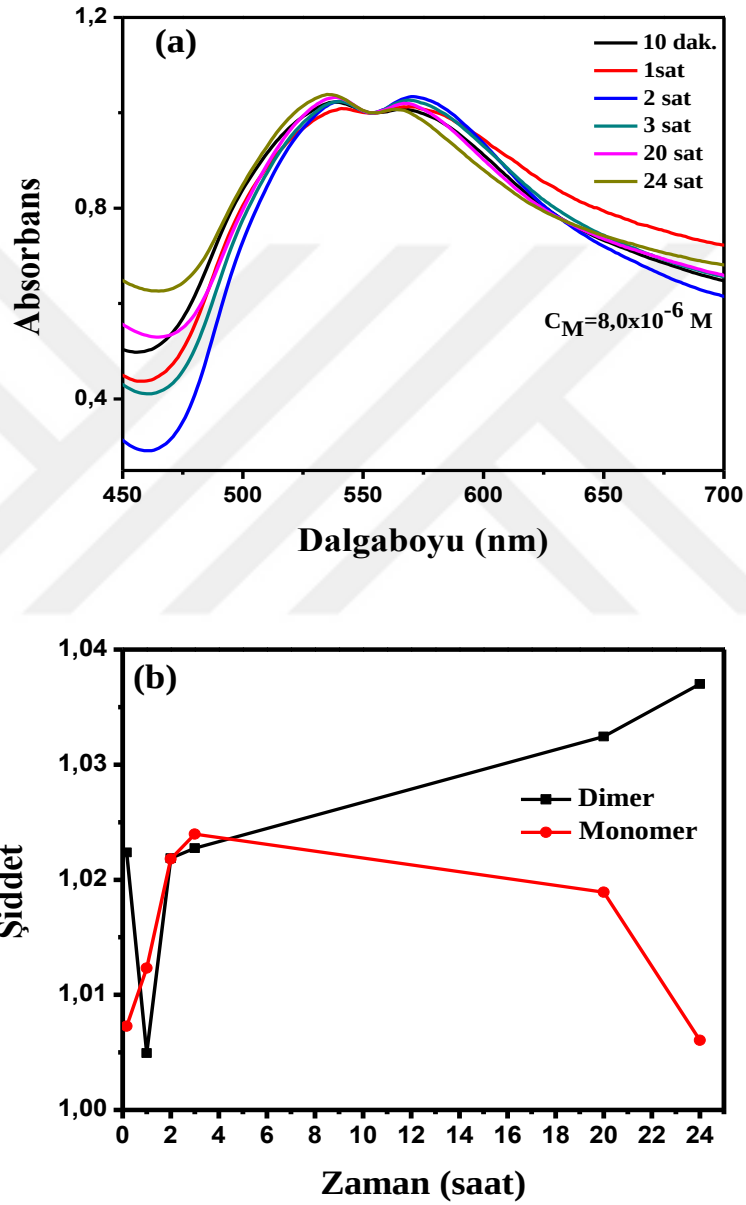
SEM görüntülerinden de anlaşıldığı gibi kil partiküllerin boyutları zamana bağlıdır ve zamanla küçülmektedirler. Bu olay PyB bileşiğinin fotofiziksel özelliklerini etkilediği belirlenmiştir. Seyreltik konsantrasyonlarda çalışıldığında Kil/PyB arasındaki agregasyonun 1.dakika sonundaki absorpsiyon ölçümlerinde H-agregasyona ait bant piki 530 nm civarında belirirken, monomere ait bant piki 564 nm civarında görülmektedir. Aynı nanokompozit 24 saat bekletildikten sonra alınan absorpsiyon spektrumlarında ise hem monomer bandının hem de H-agregasyona ait bandın yaklaşık olarak 4-8 nm civarında kırmızıya kaydığı ve absorpsiyon bandlarında bir genişlemenin de olduğu Şekil 4.6'de açıkça görülmektedir. PyB konsantrasyonu $2,0 \times 10^{-5}$ M'a artırıldığında monomer bandı 573 nm'de belirirken, H-agregasyon bandı 541 nm'de belirir. Çoğunlukla seyreltik konsantrasyonda H-agregasyon band şiddetinin monomer bandına kıyasla yüksek olduğu görülmektedir. PyB bileşiğinin kil partikülleri ile etkileşmesinde ve sistemin dengeye gelmesinde zaman önemli bir parametredir (Jacobs and Schoonheydt 2001). Elde edilen deneysel değerler göz önüne alındığında Kil/PyB arasındaki agregasyona zamanın ve konsantrasyonun olumlu bir etkisi olduğu yani agregasyonu artırdığı açıkça görülmektedir.

Şekil 4.7.a, derişik konsantrasyonda PyB'nin zamana göre absorpsiyon spektrumlarını göstermektedir. PyB'nin, H-agregasyon bandının absorbansı, artan zamanla ters orantılıdır. Etkileşme zamanı uzadıkça PyB bileşğinin H-agregasyon band şiddeti azalmaktadır. Bu durum Şekil 4.7.b'de daha net görölmektedir.



Şekil 4.7. $2,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ PyB bileşğinin zamana bağı (a) Absorpsiyon spektrumları ile (b) normalize edilmiş absorpsiyon spektrumları (isosbestik noktaya göre: 554 nm)

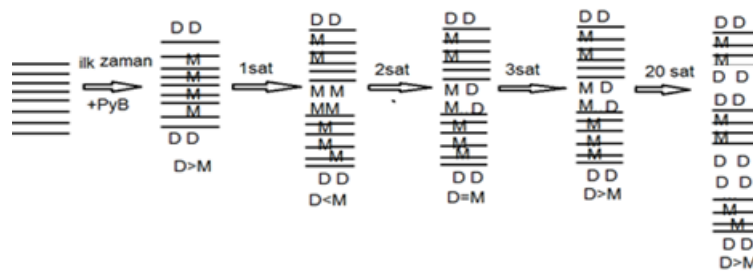
Buna karşılık seyreltik konsantrasyondaki PyB'nin ($8,0 \times 10^{-6}$ M) monomer veya dimerin absorbansı zamana göre izlenirse, farklı bir davranış sergilediği anlaşılmaktadır (Şekil 4.8).



Şekil 4.8. $8,0 \times 10^{-6}$ M PyB bileşiğinin zamana bağlı (a) absorpsiyon spektrumu ile (b) isosbestik noktada (554 nm) normalize edildikten sonra elde edilen monomer ve dimer absorpsiyon bandlarının birbirlerine göre değişimi

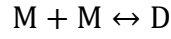
İlk önce, PyB moleküllerinin kil partiküllerinin dış ve iç yüzeylerine hızlıca adsorbe olması, partiküllerin yüzeyinde konsantrasyon artmasına ve H-agregasyon oluşmasına sebep olmaktadır. Bu nedenle başlangıçta monomer bandının absorbansı H-agregasyon bandına göre düşüktür. Bunun nedeni monomerler kil partiküllerin iç tabakalarına girmektedirler. Ancak zaman geçtikçe kil tabakalarının parçalanması sonucu monomer molekülleri serbest hale geçip, monomerlere ait absorpsiyon bandının şiddetinin artmasına neden olmaktadır. Bu olayın tersini anlamak için PyB bileşiğinin seyreltik konsantrasyonu olan $8,0 \times 10^{-6}$ M'lık çözeltisi kullanılmıştır. Bu şartlarda PyB bileşiğinin alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.8.a'da ve 554 nm'de normalize edilmiş absorpsiyon spektrumlarından elde edilmiş monomer ve dimer band absorpsiyon değerleri ise Şekil 4.8.b'de verilmiştir. Bu şekilde monomer ve dimerin absorpsiyon şiddetleri de zamana bağlı olarak birbirlerine kıyaslanabilmektedir.

Şekil 4.8'de görüldüğü gibi monomer ve dimer bandlarının şiddetleri değişmektedir. Bu durum PyB moleküllerinin kil tabakaları arasına girmesi ve daha sonra kil tabakalarının bölünmesine ve sonuçta agregat oluşturacak boyar madde moleküllerinin serbest kalmasıyla açıklanmaktadır. Bu olay SEM, XRD, UV-Vis spektroskopi teknikleri ile incelenmiş ve elde edilen deneysel veriler ve değerlendirmeler Şekil 4.9'da özet olarak gösterilmiştir.

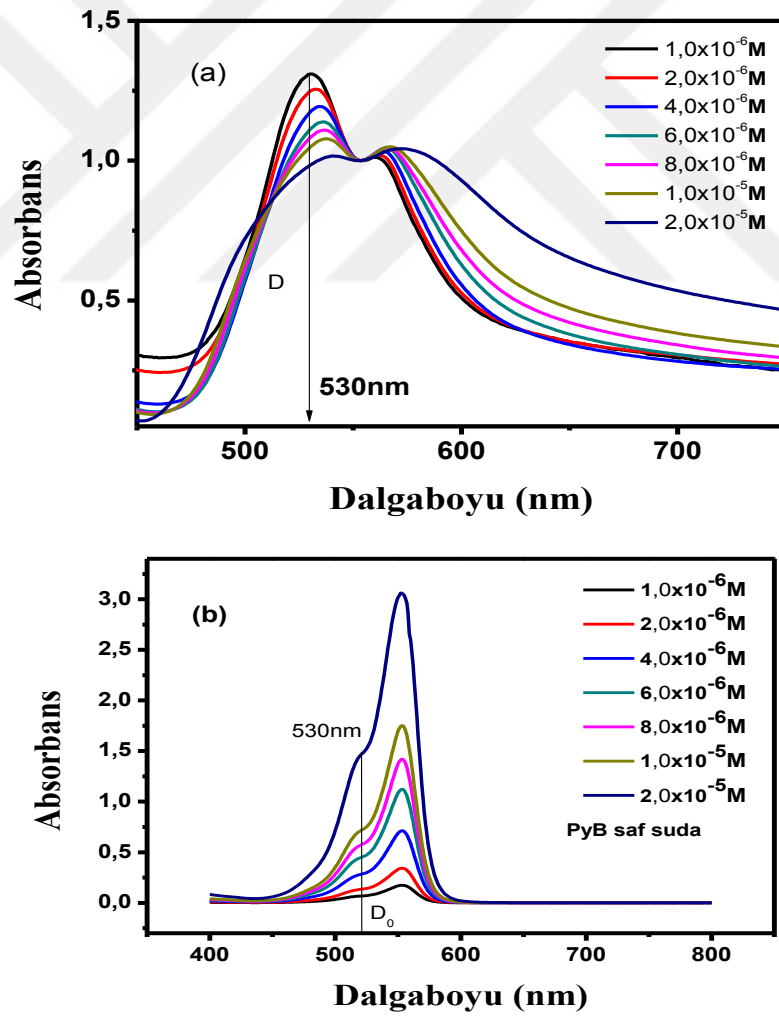


Şekil 4.9. Kil ile PyB molekülleri arasındaki zamana bağlı etkileşme. D; dimer, M; monomer

Monomer – H-agregat (monomer-dimer) dengesi PyB ve bentonit koloidal sisteminde belirlenmiş ve denge sabiti K_D ile gösterilmiştir. Denge reaksiyonu boyar madde konsantrasyonundan etkilenmektedir.


 K_D

PyB'nin sulu çözeltisinde absorpsiyon spektrumu ve PyB'nin kil içeren koloidal sulu çözeltisinde alınan absorpsiyon spektrumları Şekil 4.10'da verilmiş ve spektrumlardan monomer-dimer denge sabitleri hesaplanmıştır.



Şekil 4.10. (a) PyB bileşiğinin kil içeren koloidal sulu çözeltisi içerisinde farklı konsantrasyonlardaki absorpsiyon spektrumu (b) PyB'nin farklı konsantrasyonlarda saf suda alınmış absorpsiyon spektrumu

Monomer-dimer denge sabitleri Denklem (4.3)'den hesaplanmıştır. Bu denklemden yapılan hesaplamalar birinci bölümde izah edilmiştir.

konsantrasyon	2M $\leftrightarrow$ D	
başlangıç	C	0
dengede	CX	$\frac{C(1 - X)}{2}$

$$K = \frac{1 - X}{2CX^2} \quad X = \frac{M}{M_0} = \frac{D_0}{D} \quad (4.3)$$

Burada X, monomer mol kesrini ifade eder, C ise başlangıç konsantrasyonudur.

Hesaplanan K_D değerleri Çizelge 4.4'de verilmiştir.

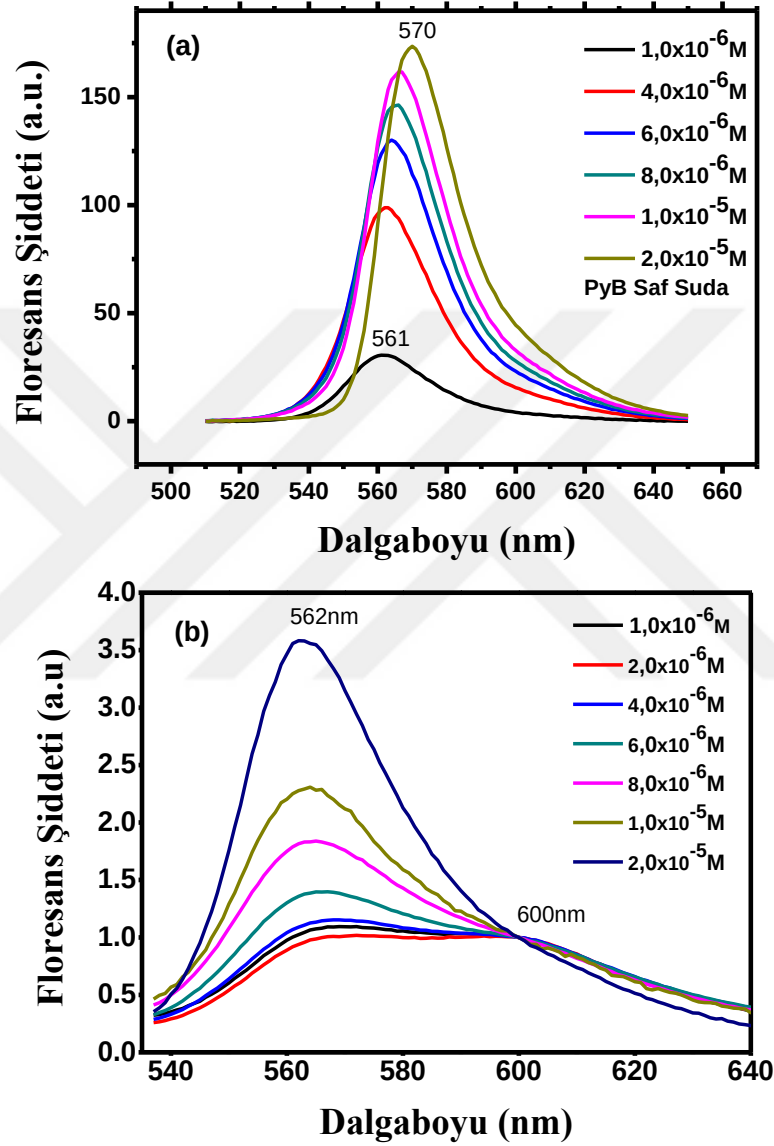
Çizelge 4.4. Farklı konsantrasyonlarda hesaplanmış K_D değerleri, 24 saat etkileşimden sonra (25°C)

[Py.B]	$1,0 \times 10^{-6} \text{ M}$	$2,0 \times 10^{-6} \text{ M}$	$4,0 \times 10^{-6} \text{ M}$	$6,0 \times 10^{-6} \text{ M}$	$8,0 \times 10^{-6} \text{ M}$	$1,0 \times 10^{-5} \text{ M}$	$2,0 \times 10^{-5} \text{ M}$
K_D	$3,57 \times 10^{+6}$	$1,54 \times 10^{+6}$	$4,94 \times 10^{+5}$	$2,80 \times 10^{+5}$	$2,10 \times 10^{+5}$	$1,61 \times 10^{+5}$	$5,83 \times 10^{+4}$

Çizelge 4.4'de gösterildiği gibi, konsantrasyon arttıkça K_D değerinin azaldığı görülmektedir. Çünkü kil partiküllerinin yüzeyi PyB'nin adsorpsiyonu nedeniyle tamamen örtülmekte boya bileşiği dimer yapı oluşturmamaktadır. Kil partiküllerinin yüzeyinde boş alan kalmaması, dimer oluşumunun önünde engel teşkil etmektedir.

H-agregasyonun floresans özeliğinin olmaması ve kil partiküllerin ise kuençleştirme özelliğinin olması (Meral vd 2011a), PyB bileşiği ile kil partiküllerin arasındaki etkileşimleri ve oluşumları incelemek, PyB bileşiğinin fotofiziksel özelliklerinin ne yönde etkilendiğini veya yeni oluşumların PyB'nin floresans özelliklerinde ne gibi değişikliklere neden olduğunu belirlemek oldukça önemlidir. PyB nin, kil içeren

kolloidal çözelti içerisinde floresans özelliklerini belirlemek için floresans spektrumları 500 nm dalga boyunda uyarılarak kaydedilmiştir (Şekil 4.11).

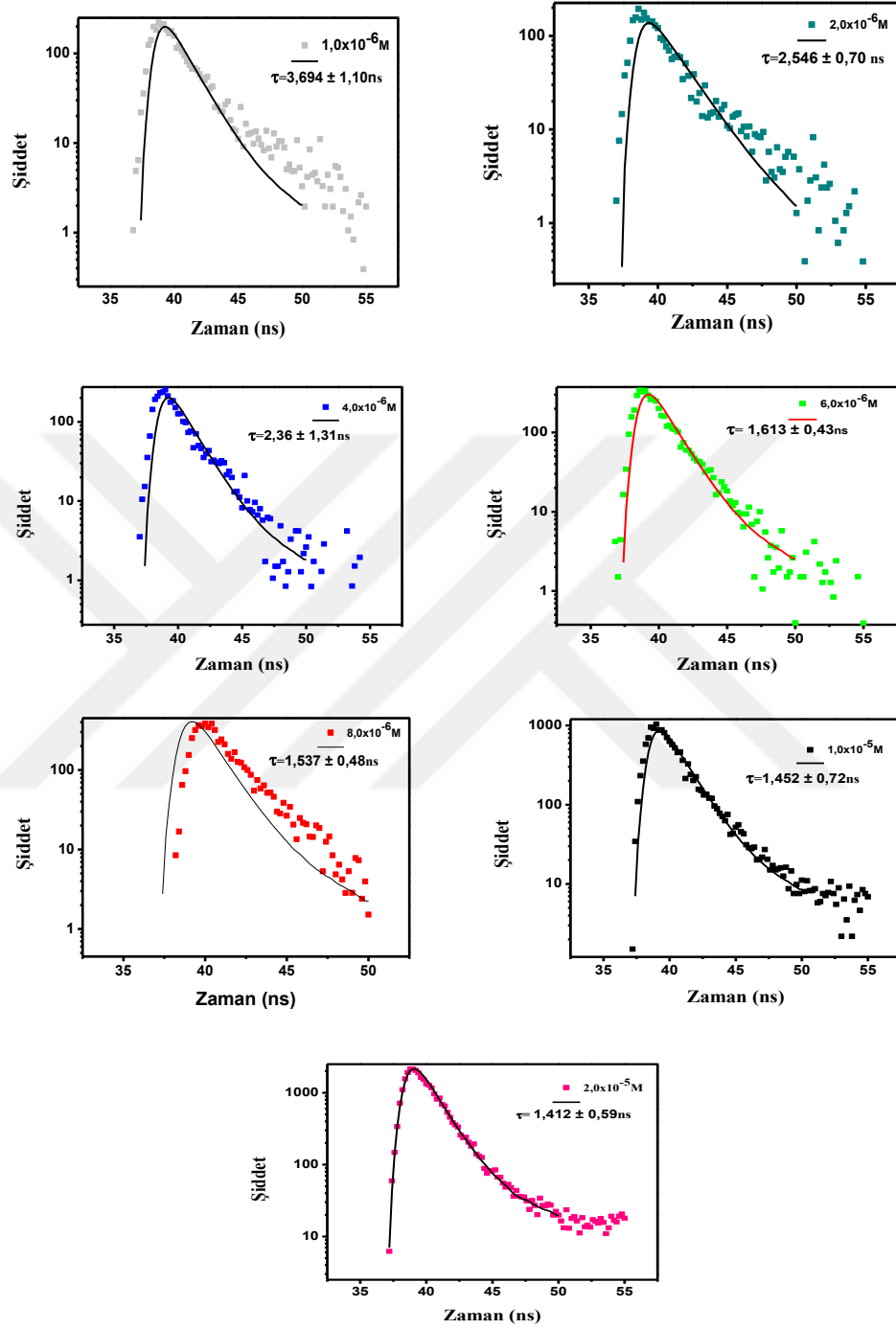


Şekil 4.11. (a) Farklı konsantrasyonlardaki PyB bileşiğinin saf su içerisinde alınmış floresans spektrumları ($\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$) (b) Farklı konsantrasyonlardaki PyB bileşiğinin kil içeren kolloidal sulu çözelti içerisinde 24 saat etkileşimden sonra alınmış floresans spektrumları ($\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$)

PyB moleküllerinin kil partikülleri ile 24 saat etkileşmeden sonra daha kararlı hale gelmektedir. Bunun için PyB'nin kil içeren kolloidal sulu çözeltisinde 24 saat sonra floresans spektrumu alınmıştır. Seyreltik konsantrasyonda, PyB'nin kil içeren kolloidal

sulu çözeltisinin floresans bant aralığı 535 nm'den 650 nm'ye kadardır. Bu spektrumun floresans band maksimum değerleri 570 nm ve 600 nm'de görülmektedir. Tek başına PyB'nin floresans spektrumu, kompozitin floresans spektrumuyla karşılaştırıldığında, kompozit spektrumundaki değişiklikler monomerlerin kil partiküllerinin yüzeyine adsorbe olmasından kaynaklanmaktadır. Boyar madde moleküllerinin konsantrasyonu arttıkça 570 nm'deki floresans bandının şiddeti değişerek band maksimumu 570 nm'den 562 nm'ye yani 8 nm civarında bir maviye kayma göstermiştir. PyB bileşiğinin kil içeren kolloidal sulu çözeltisi içerisinde konsantrasyonu arttıkça, floresans spektrumu PyB nin saf sudaki kendi spektrumuna yaklaşmaktadır. Bu durum bentonit partikülleri üzerinde konsantrasyon $8,0 \times 10^{-6}$ M'dan sonra monomerin adsorbe olmasını sağlayacak yüzey veya konumun kalmadığı şeklinde açıklanabilir. Bu konsantrasyondan sonra PyB bileşiğinin konsantrasyonu arttıkça 562 nm'de görülen floresans pikinin şiddeti artmaktadır. Bu durumda monomerin adsorbe olmasına uygun bir yüzey alanının kalmadığı bulgusunu desteklemektedir.

PyB ile kil partikülleri arasındaki etkileşme, floresans yaşam ömürünü de etkilemektedir. Bunu belirlemek için PyB bileşiğinin kil içeren kolloidal çözeltide 500 nm'de uyarılarak zamana bağlı floresans spektrumları kaydedilmiştir (Şekil 4.12). Bu spektrumlar 24 saat etkileşimden sonra alınmıştır. Floresans spektrumu özel bir grafik programıyla tek üstel denkleme göre yani $I_{(t)} = I_{(0)} e^{\frac{-t}{\tau}}$ denklemine göre çizilmiş (Meral vd 2011a) ve floresans yaşam ömür değerleri hesaplanmıştır. Elde edilen değerler için χ^2 parametresi önemli bir parametre olup, grafiğin fit olmasının bir ölçüsüdür. Bu parametre $1,0080 \pm 0,076$ arasındaki değerlerde anlamlı kabul edilmektedir (Çizelge 4.5).



Şekil 4.12. Farklı konsantrasyonlardaki PyB bileşiğinin kil içeren kolloidal sulu çözeltide 24 saat etkileşimden sonra alınmış floresans ömür spektrumları ($\lambda_{ex} = 500 \text{ nm}$)

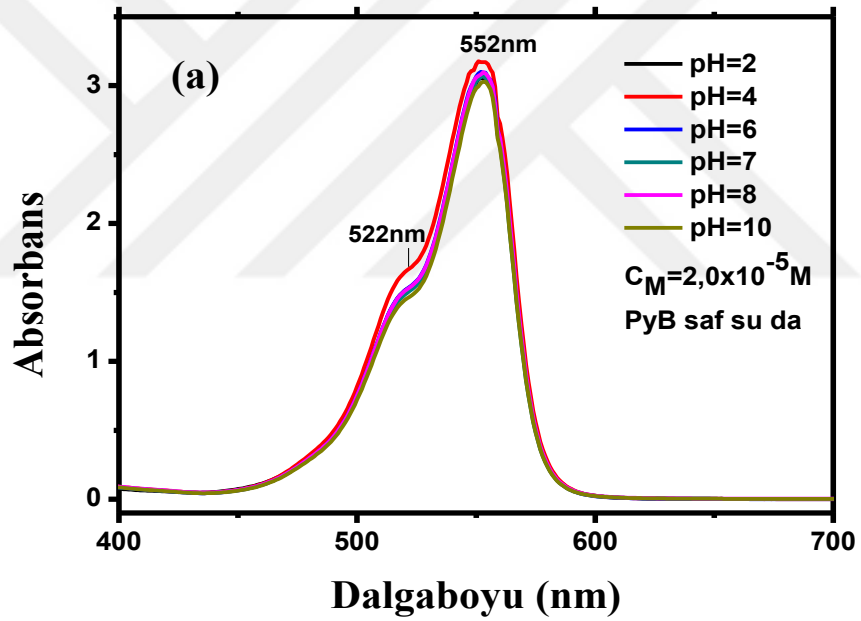
Çizelge 4.5. PyB'nin kil içeren kolloidal sulu çözeltisinde 24 saat etkileşimden sonra ölçülen floresans ömür değerleri

[PyB]	Başlangıçta (τ , ns)	χ^2	24 saat sonra (τ , ns)	χ^2
$1,0 \times 10^{-6}$	$3,589 \pm 0,110$	1,064	$3,694 \pm 1,101$	0,934
$2,0 \times 10^{-6}$	$2,317 \pm 0,185$	1,012	$2,546 \pm 0,701$	0,993
$4,0 \times 10^{-6}$	$1,841 \pm 0,440$	1,026	$2,360 \pm 1,310$	1,093
$6,0 \times 10^{-6}$	$1,657 \pm 0,721$	0,986	$1,613 \pm 0,430$	0,907
$8,0 \times 10^{-6}$	$1,577 \pm 0,952$	0,967	$1,537 \pm 0,481$	1,117
$1,0 \times 10^{-5}$	$1,532 \pm 1,221$	0,803	$1,452 \pm 0,722$	1,013
$2,0 \times 10^{-5}$	$1,501 \pm 1,060$	1,060	$1,412 \pm 0,590$	0,998
		Ortalama $\chi^2=0,9884 \pm 0,089$		Ortalama $\chi^2=1,0080 \pm 0,076$

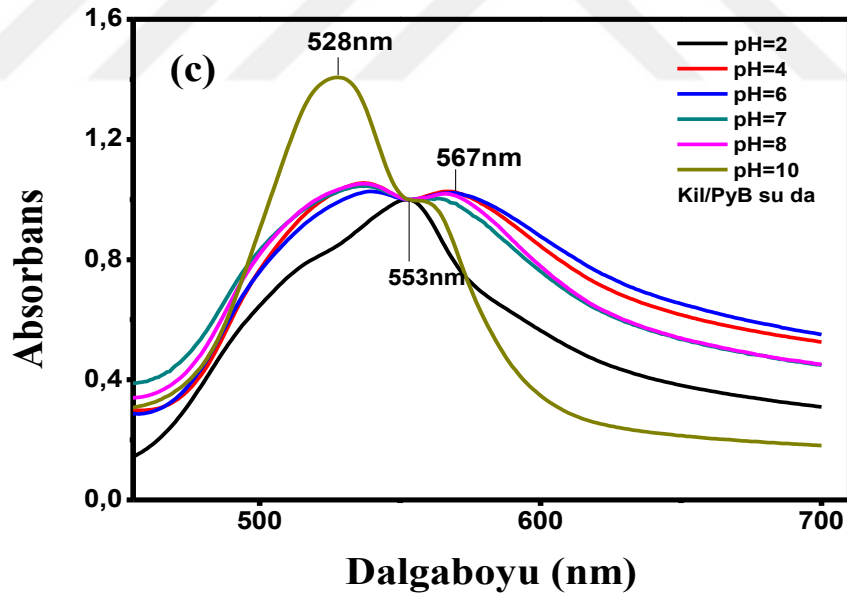
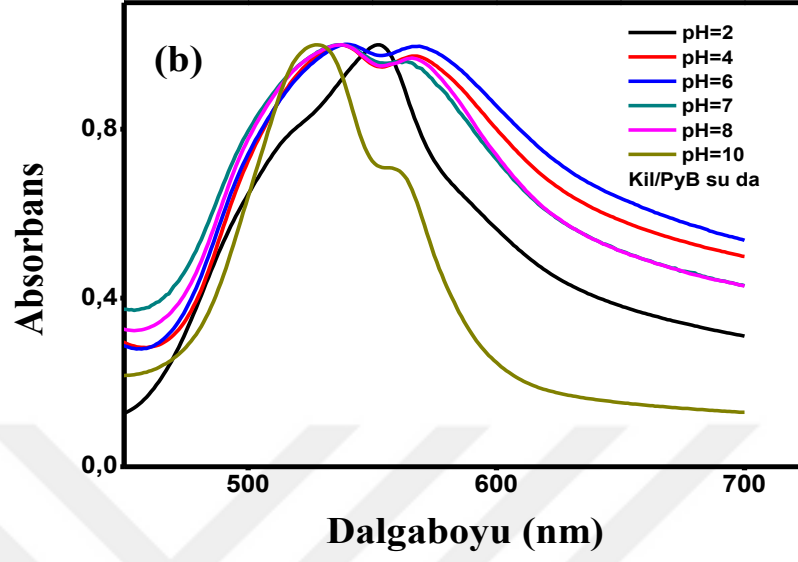
PyB bileşiğinin saf suda elde edilen floresans yaşam ömür değeri 1.36 ns olduğu bilinmektedir (Arık vd 2009). PyB nin farklı konsantrasyonlarda ($1,0 \times 10^{-6}$ M - $2,0 \times 10^{-5}$ M) kil içeren kolloidal sulu çözeltisi içerisinde floresans yaşam ömrü değerleri ise $3,694 \pm 1,101$ ns ile $1,412 \pm 0,590$ ns arasında değiştiği görülmektedir. Düşük PyB konsantrasyonlarında boyar madde moleküllerinin hemen hemen hepsi kil partikülleri ile etkileşim halinde olduğundan, bu moleküler etkileşimlerden dolayı moleküller uyarılmış enerji seviyelerinde daha fazla zaman geçirmektedirler (Bayraktutan vd 2014). Bundan dolayı PyB bileşiğinin floresans yaşam ömrü değerleri saf sudaki floresans yaşam ömrü değerlerinden daha büyük olmaktadır. Bunun nedeni PyB kil içeren kolloidal ortamda daha rijit bir çevreye sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Burada radyasyonsuz geçişler daha yavaş olmaktadır. Konsantrasyon artışına bağlı olarak boyar madde molekülleri bir birlerine yaklaşırlar ve ışımasız yolla enerjilerini transfer ederler (Kaya vd 2015). Bu durumda floresans yaşam ömürlerinin azalmasına etki yapmaktadır.

4.2.2. pH'nın etkisi

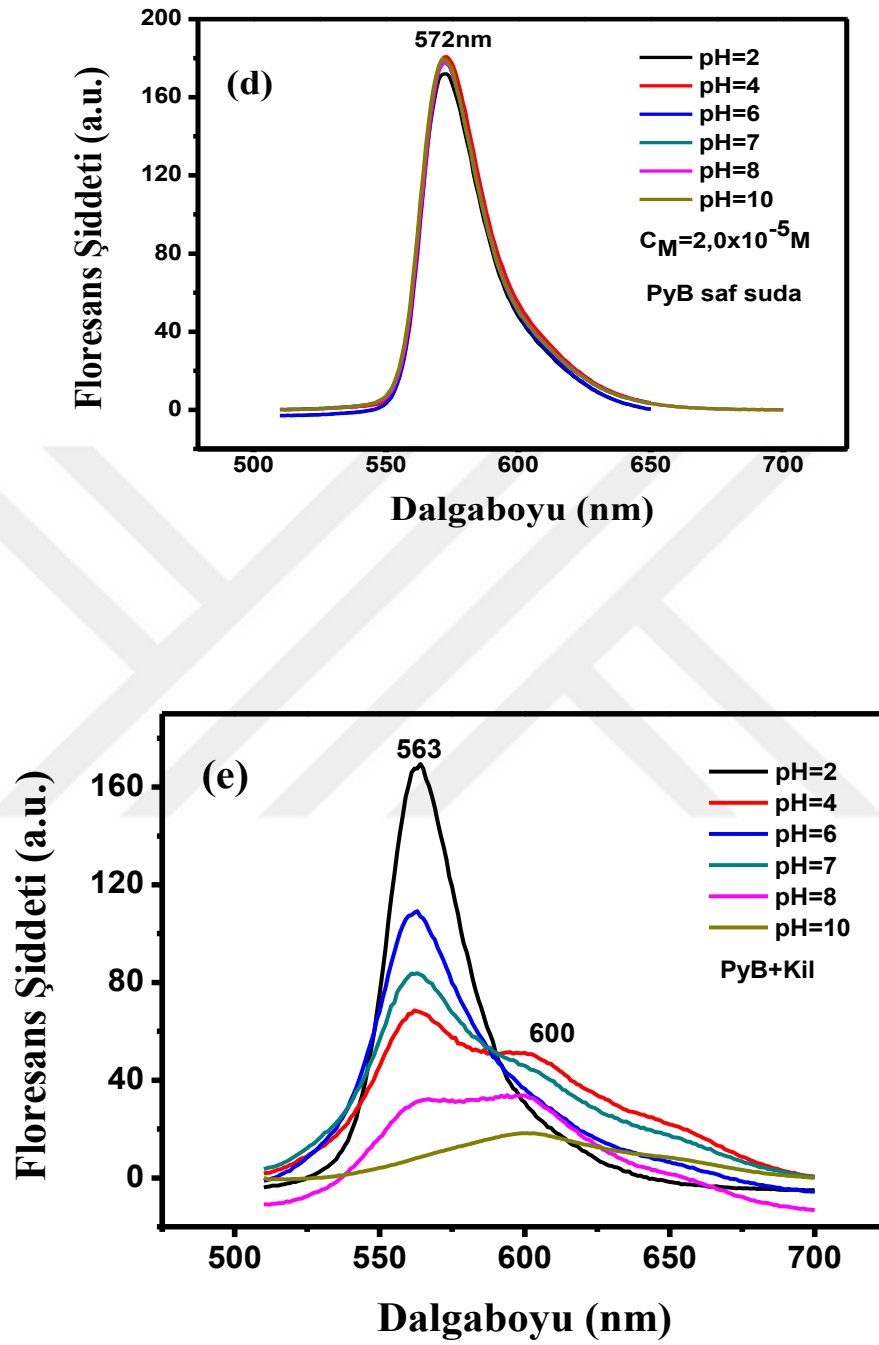
Bentonit partiküllerinde iyonize olan gruplar bulunduğundan bu gruplar çözeltinin pH'sından etkilenen gruplardır. Bu nedenle PyB moleküllerinin kil partikülleriyle etkileşmesi farklı pH'larda farklı olmaktadır (Elaziouti 2011). Bundan dolayı PyB bileşiğinin koloidal kil çözeltisi içerisinde, çözelti pH'sı değişikçe fotofiziksel özellikleri de değişmektedir. PyB'nin koloidal kil çözeltisinde farklı pH'larda (pH=2-10) absorpsiyon ve floresans spektrumları alınmış ve Şekil 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.13. (devam)



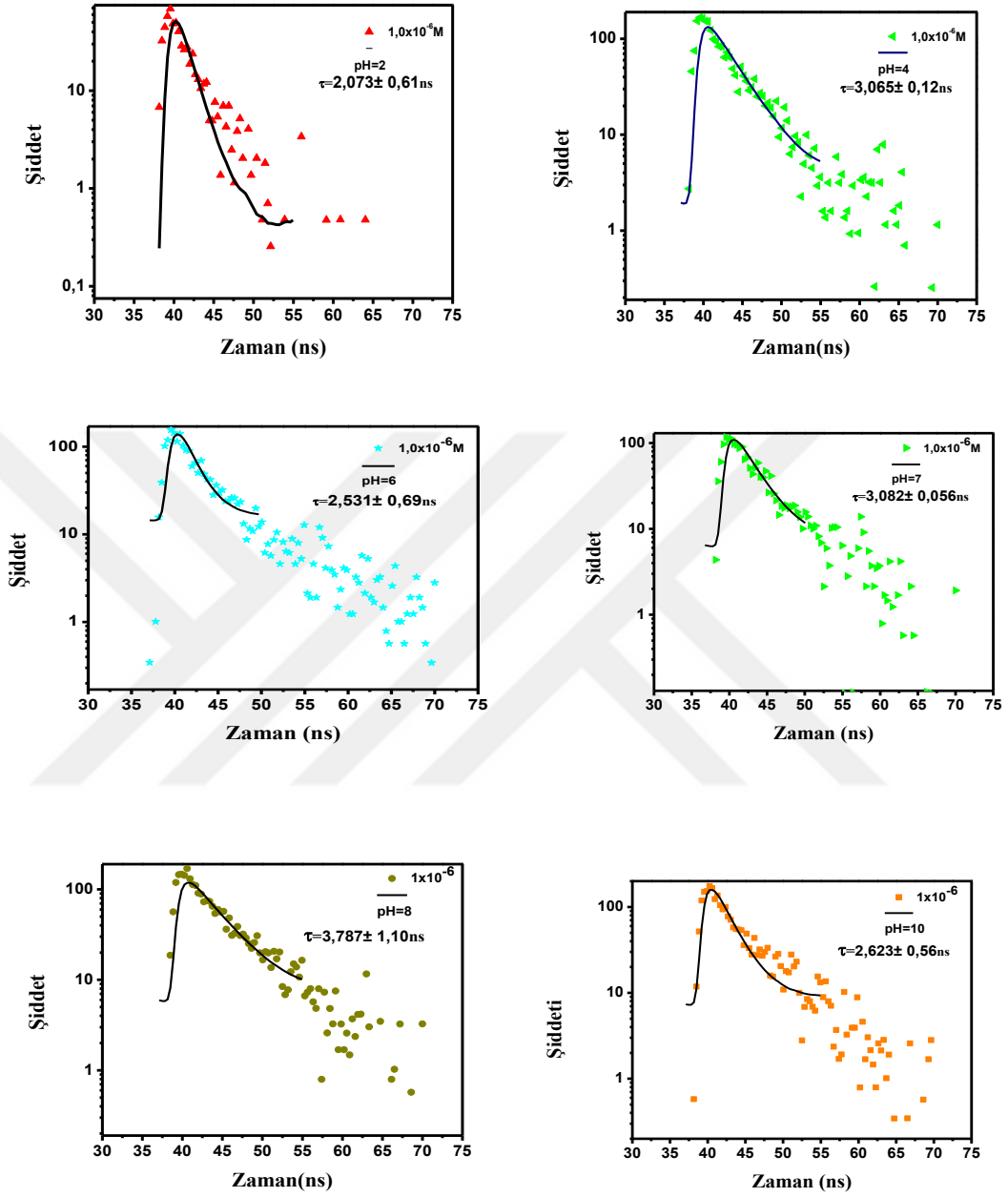
Şekil 4.13. (devam)



Şekil 4.13. (a) PyB'nin ($2 \times 10^{-5} M$) saf suda farklı pH değerlerinde alınan absorpsiyon spektrumu (b) PyB'nin ($2 \times 10^{-5} M$) koloidal kil çözeltisinde farklı pH değerlerinde alınan absorpsiyon spektrumu (24 saat etkileşmeden sonra) (c) $\lambda = 553$ nm dalga boyunda normalize edilmiş PyB/Kil koloidal çözeltisindeki absorpsiyon spektrumu (d) PyB'nin saf su çözelti içerisinde alınan floresans spektrumu (e) PyB'nin kil içeren koloidal sulu çözeltisinde alınan floresans spektrumu

Şekil 4.13.a'da görüldüğü gibi PyB bileşiğinin saf su içerisinde alınan absorpsiyon spektrumları görülmektedir. Şekil 4.13.b'de görüldüğü gibi PyB bileşiğinin kil içeren kolloidal çözeltisinde alınan absorpsiyon spektrumu pH'dan etkilendiğini açıkça göstermektedir. pH=2 olduğunda PyB bileşiği monomer yapıdadır ve kil partikülleriyle arasındaki etkileşimin çok az olduğunu göstermektedir. PyB'nin absorpsiyon spektrumundan elde edilen spektroskopik değerler, pH arttıkça agregasyonun arttığını göstermektedir. pH=10'da en yüksek agregasyon görülmekte ve bu agregasyona ait pik 528 nm'de belirmektedir (Şekil 4.13.c). PyB bileşiğinin saf suda farklı pH'larda floresans spektrumu Şekil 4.13.d'de gösterilmiştir. pH'ya bağlı değişimleri takip etmek için PyB bileşiğinin kil içeren kolloidal çözeltisinde floresans spektrumları aynı şartlarda incelenmiştir (Şekil 4.13.e). Asitli ortamda yani düşük pH değerlerinde (pH=2) Kil/PyB kompozitine ait floresans pik maksimumu 563 nm'de görülmektedir. Bu durum boyar madde moleküllerinin asidik ortamda monomer yapıda olduğunu göstergesidir. Aynı şekilde kolloidal kil çözeltisinin pH'sı artırıldıkça boyar madde moleküllerinin agregasyonu artmakta ve buna bağlı olarak floresans şiddeti azalmaktadır (Lakowicz 2006). Bu duruma PyB'ye ait floresans bandının genişlemesi ve band maksimumunun 563 nm'den 600 nm'ye yaklaşık 37 nm kırmızıya kayması eşlik etmektedir. Bu değerler ışığında, farklı pH değerlerinde PyB bileşiği ile kil partikülleri arasındaki etkileşimin değiştiğini ve bazik ortamlarda daha yüksek agregasyon gerçekleştiğini söylemek mümkündür. pH=2'deki kompozit yapının floresans spektrumu, PyB'nin saf halinin floresans spektrumundaki pike göre pik maksimumu 9 nm maviye kaymıştır.

PyB'nin kil içeren kolloidal çözeltisine ait floresans ömür belirlenmesinde kullanılan zamana bağlı spektrumlar farklı pH değerlerinde kaydedilmiş ve Şekil 4.14'de gösterilmiştir.



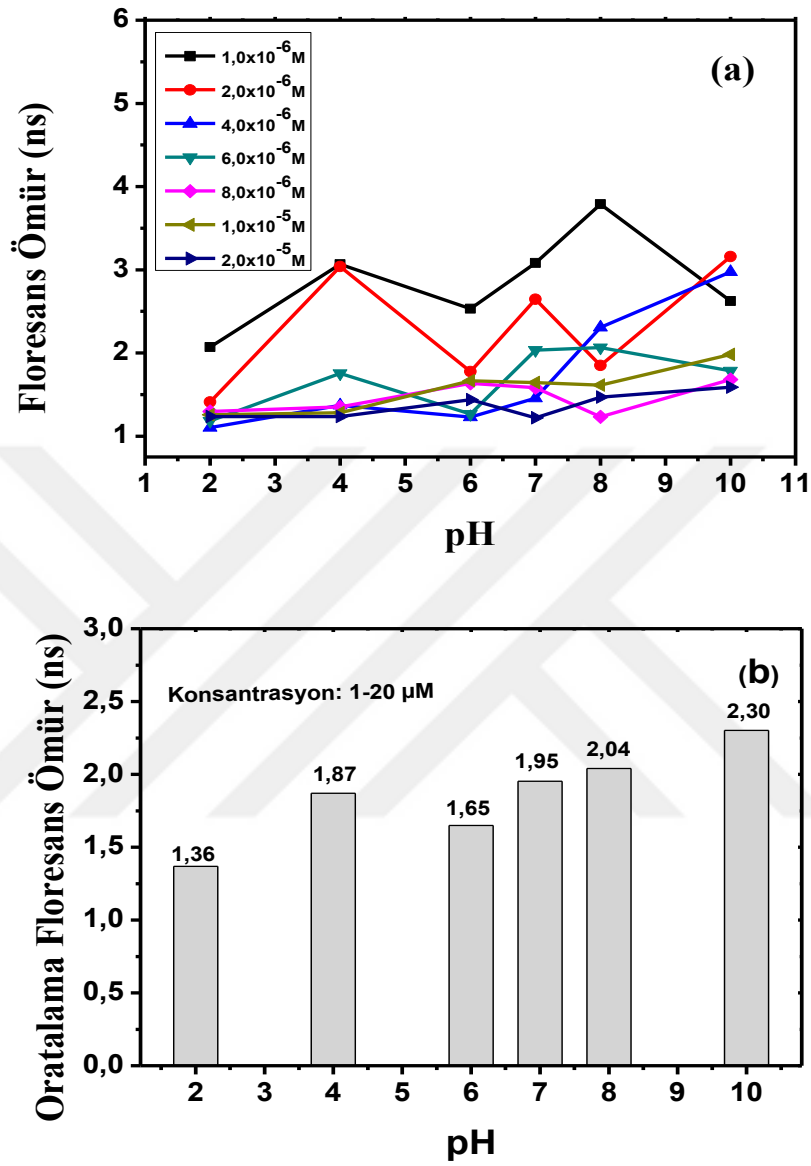
Şekil 4.14. PyB bileşiğinin farklı pH değerlerinde Kıl/PyB kolloidal çözeltisinde alınan zamana bağlı floresans ömür spektrumları ($\lambda_{\text{ex}} = 500 \text{ nm}$)

Bu spektrumlardan faydalanarak, farklı pH değerlerine sahip Kıl/PyB kolloidal çözeltilerine ait floresans yaşam ömür değerleri ölçülmüş ve Çizelge 4.5 özetlenmiştir.

Çizelge 4.6. PyB bileşiğinin kil içeren kolloidal çözeltisinde farklı konsantrasyon ve farklı pH değerlerinde hesaplanmış floresans yaşam ömrü değerleri (ns) (24 saat etkileşmeden sonra)

[PyB]		1 μ M	2 μ M	4 μ M	6 μ M	8 μ M	10 μ M	20 μ M
pH=2	τ	2,073 $\pm$ 0,61	1,412 $\pm$ 0,58	1,104 $\pm$ 0,49	1,183 $\pm$ 0,97	1,296 $\pm$ 0,96	1,258 $\pm$ 0,64	1,234 $\pm$ 0,38
	χ^2	0,7127	0,9518	0,6224	0,9006	0,9762	1,194	1,007
pH=4	τ	3,065 $\pm$ 2,374	3,038 $\pm$ 0,37	1,37 $\pm$ 0,39	1,756 $\pm$ 0,38	1,352 $\pm$ 0,47	1,282 $\pm$ 1,09	1,234 $\pm$ 0,68
	χ^2	0,9041	1,018	0,9165	0,9016	0,9803	1,011	0,9128
pH=6	τ	2,531 $\pm$ 0,69	1,777 $\pm$ 0,48	1,23 $\pm$ 0,55	1,267 $\pm$ 0,16	1,634 $\pm$ 1,22	1,665 $\pm$ 0,43	1,438 $\pm$ 0,76
	χ^2	0,9581	0,9165	0,9543	0,6835	1,052	1,117	0,9536
pH=7	τ	3,082 $\pm$ 0,056	2,645 $\pm$ 0,85	1,456 $\pm$ 0,59	2,035 $\pm$ 0,41	1,582 $\pm$ 0,22	1,645 $\pm$ 0,11	1,22 $\pm$ 0,97
	χ^2	0,8235	1,042	0,9708	0,7185	1,073	1,098	0,9151
pH=8	τ	3,787 $\pm$ 1,10	1,851 $\pm$ 1,10	2,309 $\pm$ 0,65	2,065 $\pm$ 0,54	1,231 $\pm$ 0,51	1,613 $\pm$ 1,22	1,468 $\pm$ 0,66
	χ^2	1,044	1,038	0,9427	1,116	1,181	0,8478	1,181
pH=10	τ	2,623 $\pm$ 0,56	3.158 $\pm$ 0,43	2,973 $\pm$ 0,66	1,786 $\pm$ 0,05	1,68 $\pm$ 0,42	1,982 $\pm$ 0,43	1,589 $\pm$ 0,92
	χ^2	0,926	1,017	1,054	1,087	1,007	0,9828	1,02

Çizelge 4.6'deki farklı konsantrasyonlarda ve farklı pH değerlerinde belirlenen floresans yaşam ömürleri Şekil 4.15.a'da ortalama floresans yaşam ömürleri ise Şekil 4.15.b'de gösterilmiştir.



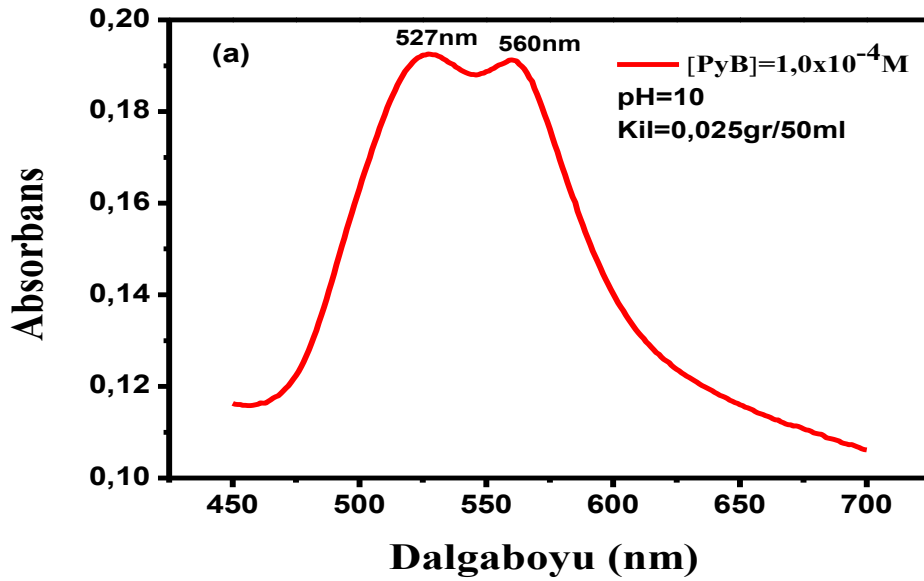
Şekil 4.15. (a) PyB'nin farklı pH ortamlarında ve farklı konsantrasyonlarda Kıl/PyB koloidal çözeltisi için belirlenen floresans yaşam ömürleri ve (b) ortalama floresans yaşam ömürlerinin gösterimi

Şekil 4.15'de görüldüğü gibi PyB bileşiğinin pH=2'deki floresans yaşam ömrü saf su da elde edilen floresans yaşam ömrüdür (1,36 ns). Asidik ortamda (pH=2) PyB moleküllerinin daha çok monomer halde oldukları ve kil partikülleri ile etkileşimin minimum olduğu, floresans yaşam ömrü değerleri ile de desteklenmektedir.

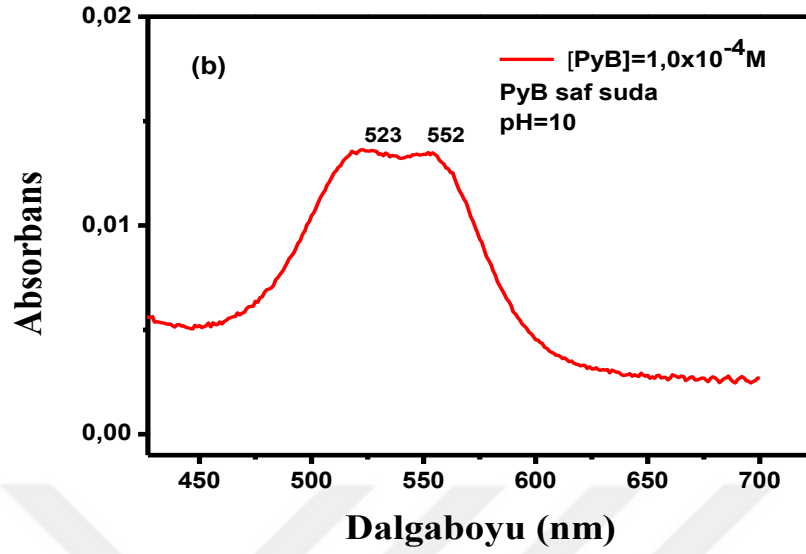
Şekil 4.14.b’de görüldüğü gibi pH artıkça floresans yaşam ömrü değerleri artmaktadır. Bunun nedeni pH artıkça kil partiküllerinin negatif yükü artmakta, boyar madde molekülleri adsorbsiyonu artmakta ve ışımasız hareketleri azalmaktadır. Bu durum floresans yaşam ömrü değerlerinin artmasına neden olmaktadır (Kaya vd 2015). PyB bileşiğinin tüm konsantrasyonlarında bazik ortamda meydana gelen agregasyon, asidik ortamdaki agregasyona göre oldukça fazla olduğunu göstermektedir (Şekil 4.13a).

4.3. İnce Filmlerin Oluşturulması ve Özelliklerinin İncelenmesi

Kil/PyB’nin ince film yapısını ve özelliklerini değiştiren parametrelerin başında pH, konsantrasyon ve sıcaklık gelmektedir. Bu çalışmamızda pH; 2, 4, 6, 7, 8 ve 10 olmak üzere ve farklı konsantrasyonlarda boyar madde kullanarak filmler üretilmiş ancak en iyi özelliklere sahip filmlerin pH’sı 10, boyar madde konsantrasyonu $5,0 \times 10^{-5}$ M veya $1,0 \times 10^{-4}$ M ve kil konsantrasyonu ise 0,025 gr Kil/50 ml saf su şartlarında olduğuna karar verilmiştir. Üretilen filmlerde monomer ve dimer yapıların her ikisi de mevcut bulunmaktadır (Şekil 4.16).

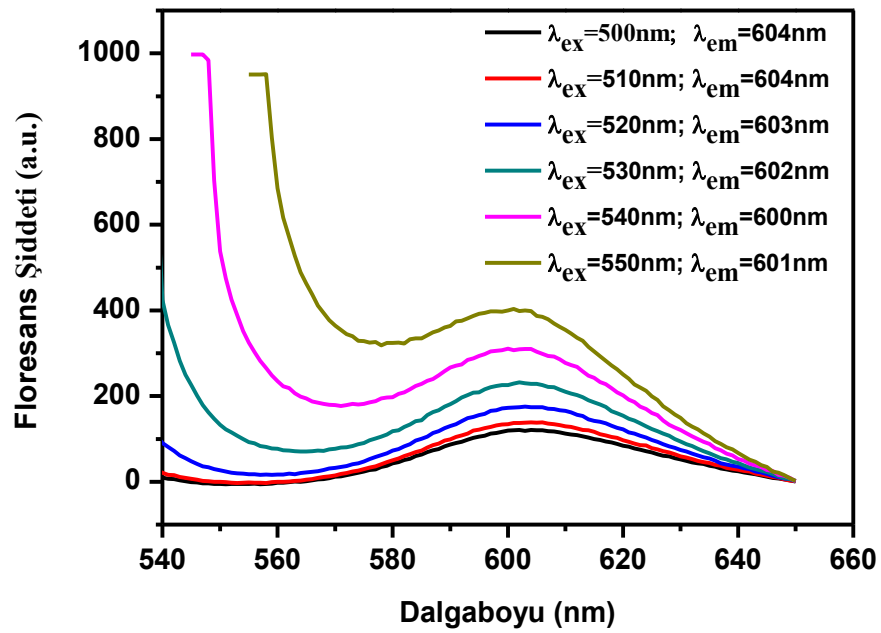


Şekil 4.16. (devam)



Şekil 4.16 (a) PyB bileşiğinin $1,0 \times 10^{-4}$ M konsantrasyonda kil süspansiyonlarından (0,025 gr Kil/50 ml saf su) elde edilen film tabakasına ait absorpsiyon spektrumu (pH=10) (b) PyB bileşiğinin saf suda $1,0 \times 10^{-4}$ M konsantrasyonda yapılmış film tabakasına ait absorpsiyon spektrumu (pH=10).

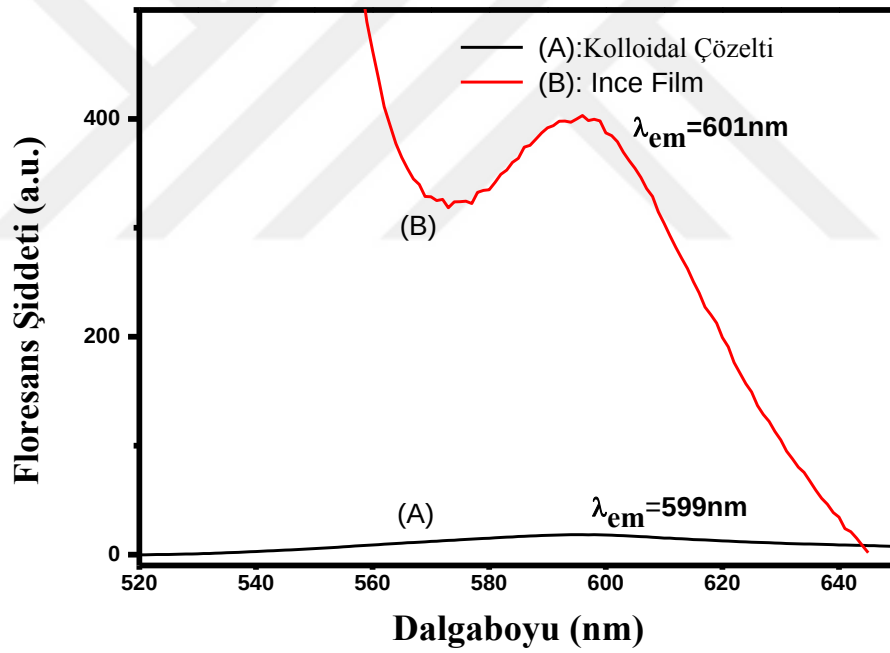
pH=10’da yapılan Kil/PyB yapısına ait filmin durgun-hal floresans spektrumları alınmış ve Şekil 4.17’de gösterilmiştir.



Şekil 4.17. Kil/PyB yapısının ince filmine ait floresans spektrumları (pH=10)

Filmlerin floresans spektrumları alınırken uyarma dalga boyu 500 nm ile 550 nm arasında değiştirilmiş ve filmlere ait floresans pik maksimumu 601-604 nm arasında değiştiği görülmüştür. Ancak uyarma dalga boyu 550 nm olarak alındığında floresans şiddetinin istenildiği gibi yüksek olduğu ve pik maksimumunun 601 nm olduğu görülmüştür

Şekil 4.18’de görüldüğü gibi kolloidal çözeltinin floresans spektrumu, filmin floresans spektrumuyla karşılaştırılmıştır ve filmin floresans şiddetinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Yüksek floresans şiddeti uygulamalarda daha iyi sonuçların alınabilmesi için önemlidir.



Şekil 4.18. (A) Kil/PyB kolloidal çözeltisinden alınmış floresans spektrumu ($\lambda_{ex}=500$ nm): Kil konsantrasyonu: 0,025 gr Kil/250 ml saf su; PyB konsantrasyonu: 2×10^{-5} M; pH=10; $\lambda_{em}=599$ nm (B) Kil/PyB kolloidal çözeltisinden yapılmış filmin floresans spektrumu ($\lambda_{ex}=500$ nm): Kil konsantrasyonu: 0,025gr Kil/50 ml saf su da; PyB konsantrasyonu: $5,0 \times 10^{-5}$ M; pH=10; $\lambda_{ex}=601$ nm

4.4. Uygulamalar

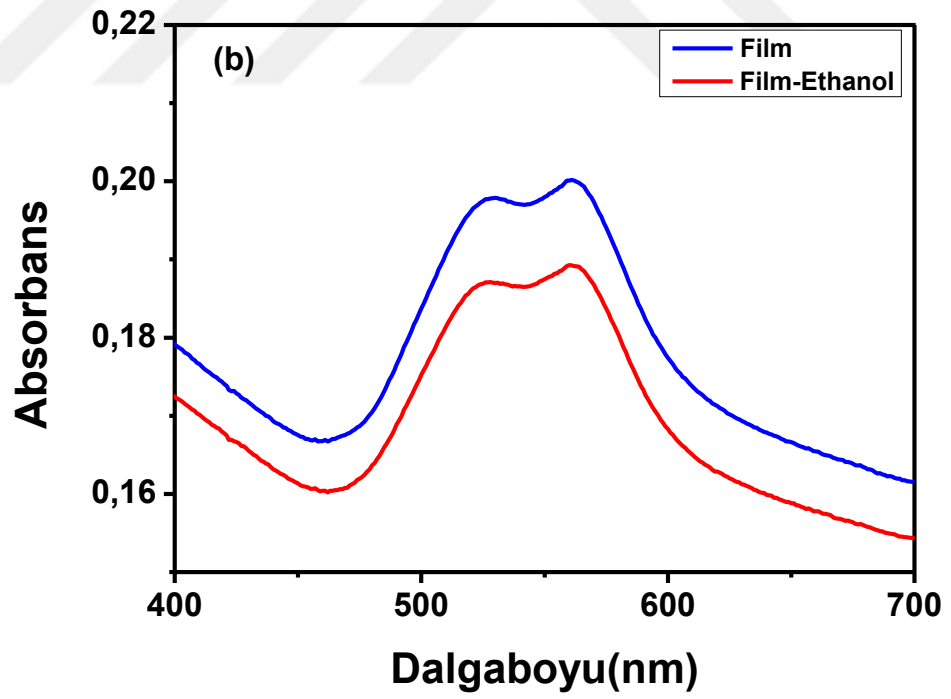
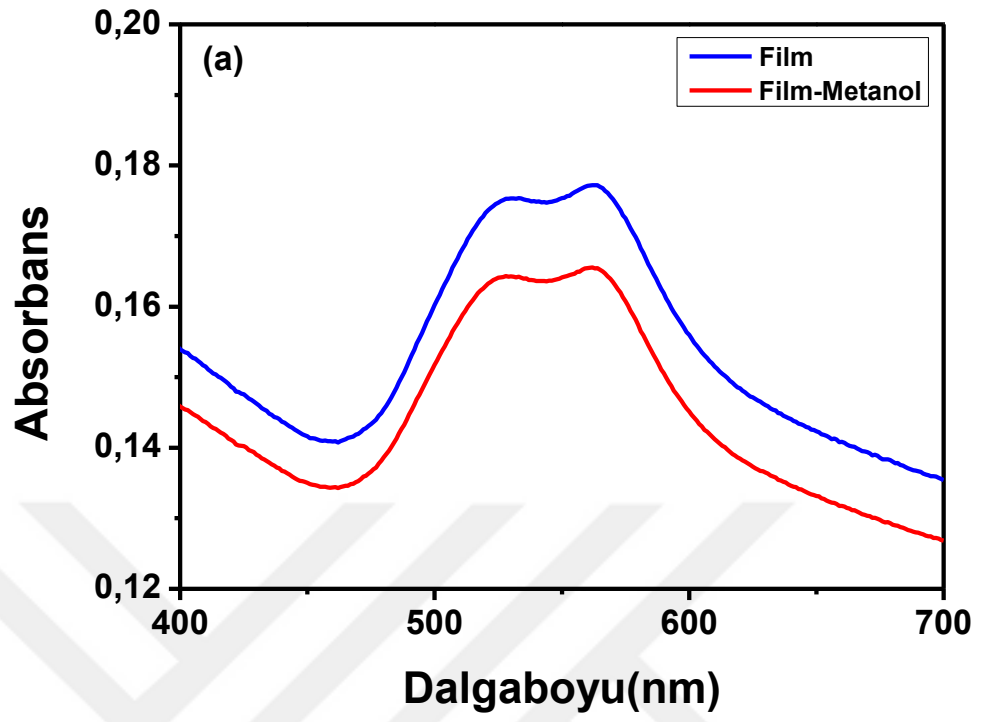
4.4.1. İnce filmler üzerine çözücü etkisinin incelenmesi

Elde edilen Kil/PyB kompozitine ait ince filmlere farklı çözücüler ilave edilerek, çözücü etkileri bakımından da incelendi. Bunun için farklı çözücüler ince film ile etkileştirildi ve absorpsiyon spektrumları kaydedildi. İnce filmlere ilave olunan çözücüler ve absorpsiyon spektrumlarındaki değişimler Çizelge 4.7’de özetlenmiştir.

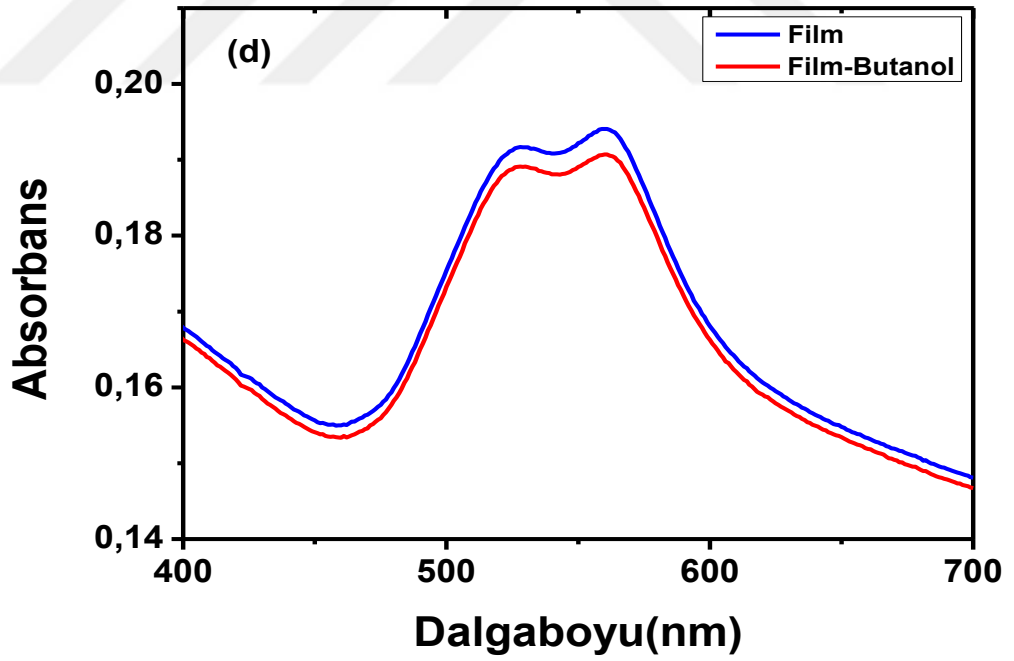
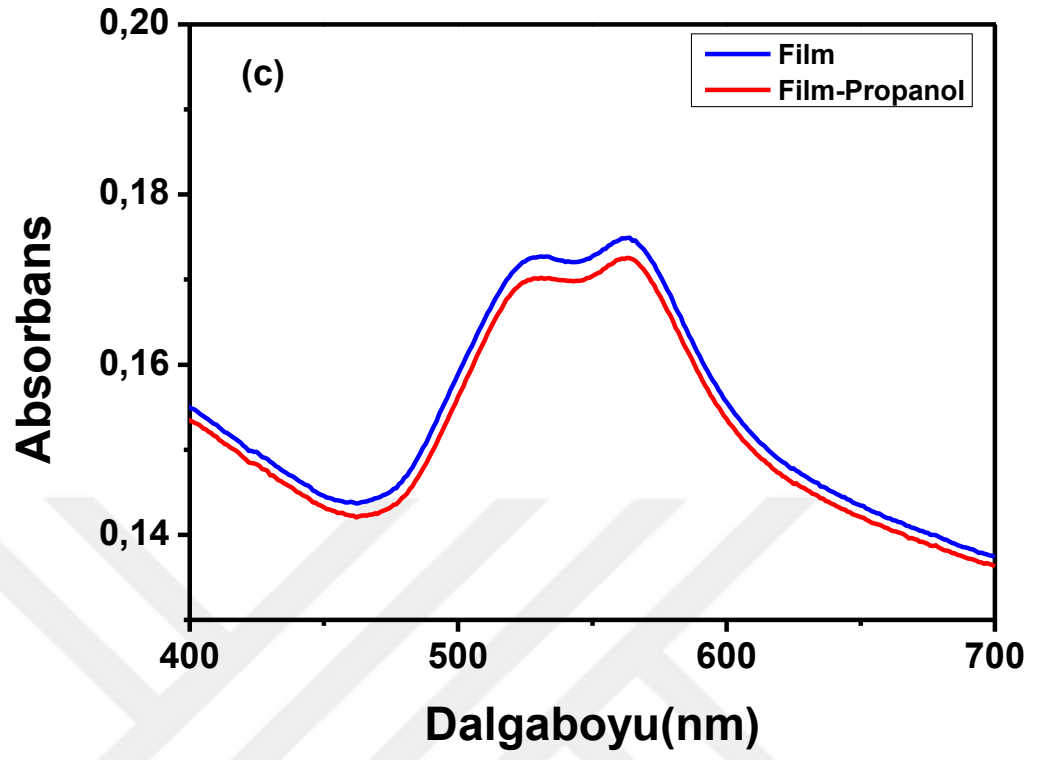
Çizelge 4.7. Kil/PyB kompozitine ait filmlere eklenen çözücüler ve gözlemler

Eklenen çözücü	Absorpsiyon spektrumundaki değişim
Metanol	Değişim yok (Şekil 4.19.a)
Etanol	Değişim yok (Şekil 4.19.b)
Propanol	Değişim yok (Şekil 4.19.c)
Butanol	Değişim yok (Şekil 4.19.d)
Pentanol	Değişim yok (Şekil 4.19.e)
Hekzanol	Agregasyona ait pik şiddetinde az artış var (Şekil 4.19.f)
Aseton	Değişim yok (Şekil 4.19.g)
THF	Değişim yok (Şekil 4.19.h)
Dekanol+Aseton (3:1)	Agregasyona ait pik şiddetinde artış var (Şekil 4.19.i)

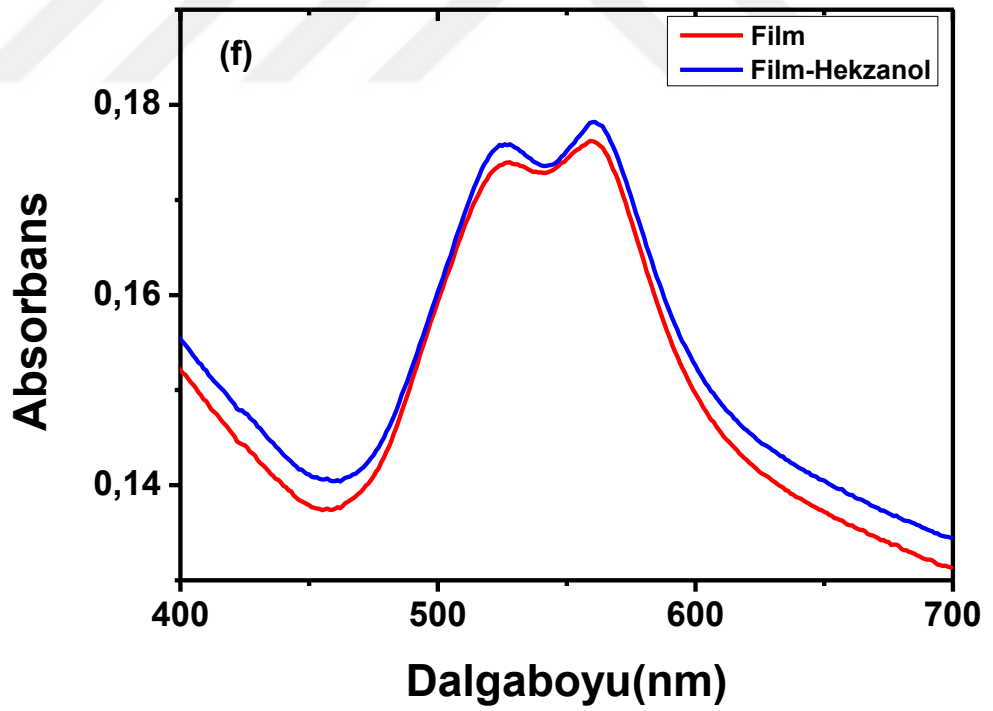
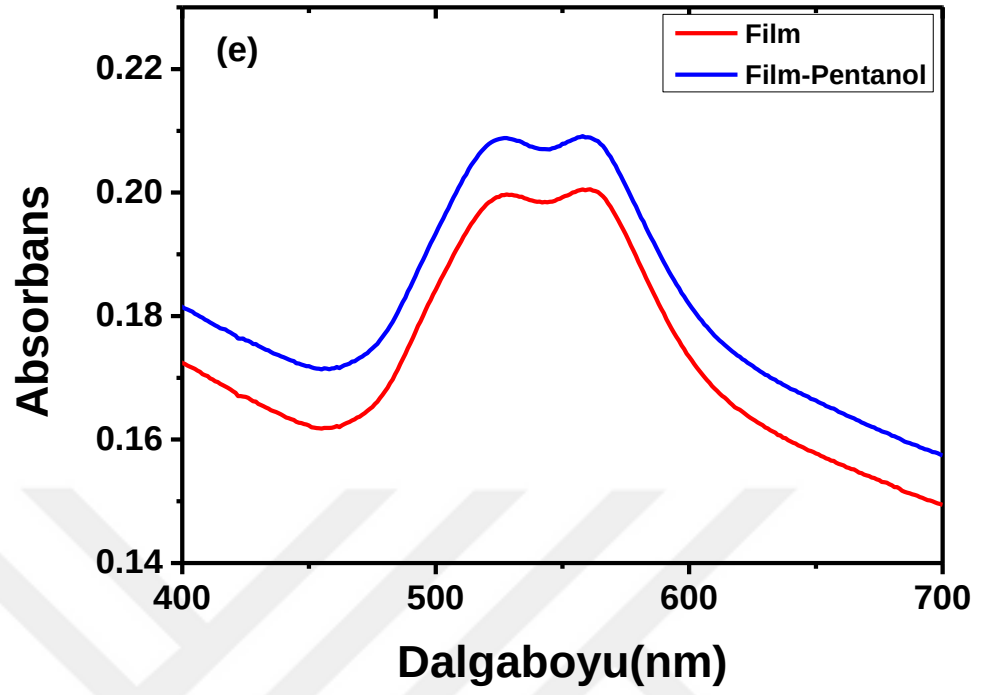
İnce filmler üzerine Dekanol+Aseton (3:1) ve Hekzanol çözücüsü ilave edildiğinde H-agregasyona ait pikin şiddetinde bir artış gözlenmiştir. Bunun nedeni monomerin mikroçevresindeki polaritesinin düşük olması, kil yüzeyine adsorpsiyonun artması ve buna bağlı olarakta agregasyonun artış eğilimi göstermesidir (Oliveira 2002). Bu durum Şekil 4.19.f ve 4.19.i’de verilmiştir.



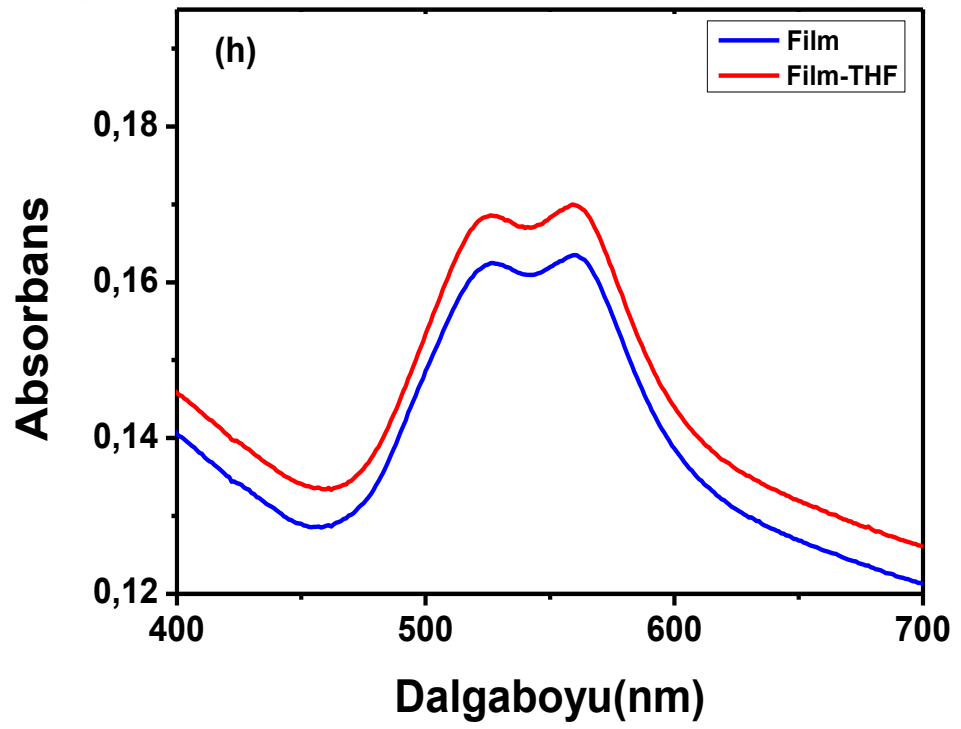
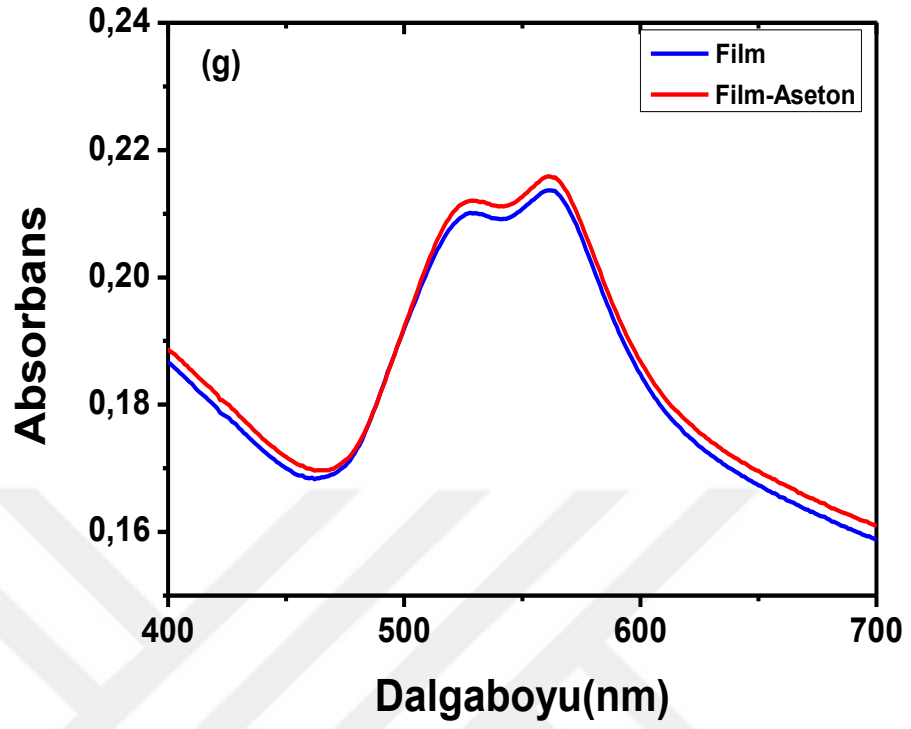
Şekil 4.19. (devam)



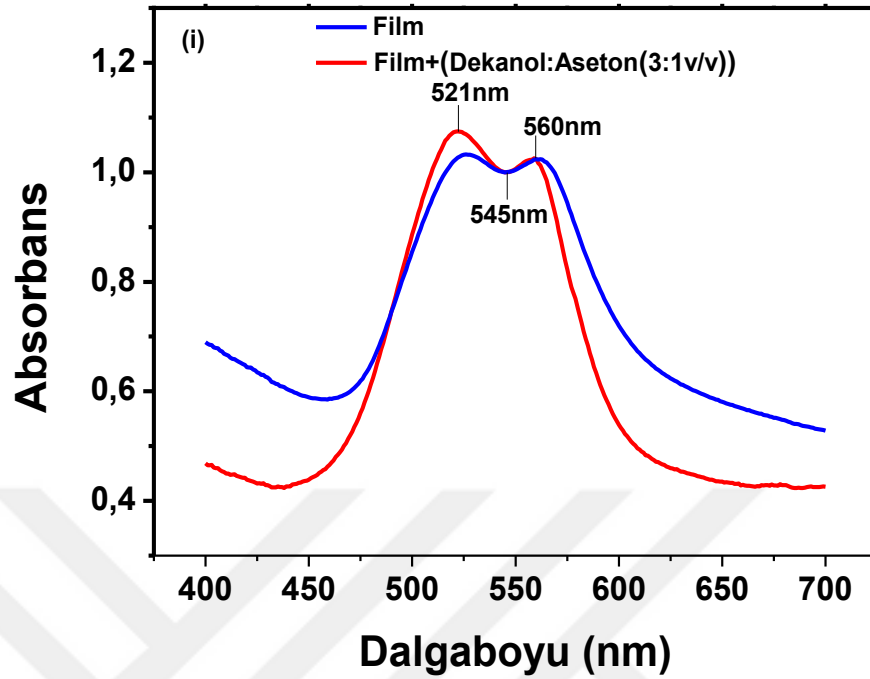
Şekil 4.19. (devam)



Şekil 4.19. (devam)



Şekil 4.19. (devam)



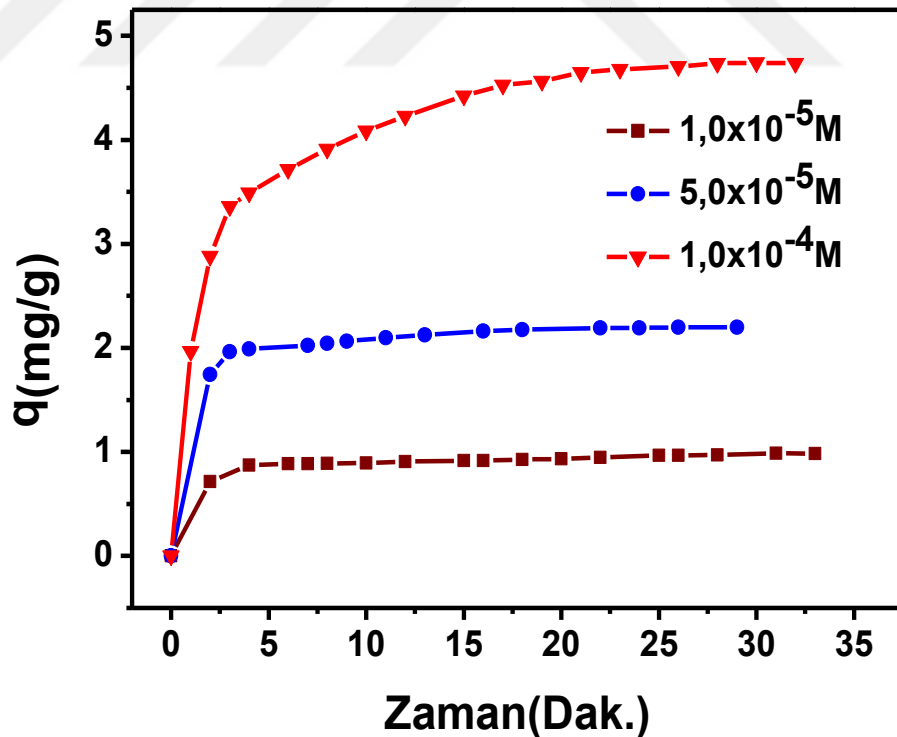
Şekil 4.19. (a) Metanollu Kil/PyB Kompozit ince filminin absorpsiyon spektrumu (b) Etanollu Kil/PyB Kompozit ince filminin absorpsiyon spektrumu (c) Propanollu Kil/PyB Kompozit ince filminin absorpsiyon spektrumu (d) Butanollu Kil/PyB Kompozit ince filminin absorpsiyon spektrumu (e) Pentanollu Kil/PyB Kompozit ince filminin absorpsiyon spektrumu (f) Hekzanollu Kil/PyB Kompozit ince filminin absorpsiyon spektrumu (g) Asetonlu Kil/PyB Kompozit ince filminin absorpsiyon spektrumu (h) THF'li Kil/PyB Kompozit ince filminin absorpsiyon spektrumu (i) Dekanol:Aseton (3:1) ile Kil/PyB Kompozit ince filminin absorpsiyon spektrumu

4.4.2. PyB ve bentonit etkileşimine ait adsorpsiyon verileri

Bu tez çalışmamızda aynı zamanda PyB boyarmadde moleküllerinin sulu ortamda kil tarafından adsorpsiyon prosesi de incelenmiştir. Katyonik bir molekül olan PyB molekülü adsorplanan madde (adsorbat) olarak, doğal kil olan Bentonit ise adsorplayıcı madde (adsorbent) olarak kullanıldı. Bentonit yapı itibarıyla ağırlıklı olarak anyonik forma sahip olduğundan, bu iki tür arasında elektrostatik olarak etkileşim kolay sağlanmaktadır. Adsorpsiyon incelemelerimiz aşağıda maddeler halinde açıklanmıştır.

a)Etkileşim süresi ve PyB başlangıç konsantrasyonunun etkisi

Optimum PyB konsantrasyonunu ve adsorpsiyon denge süresini belirlemek için, PyB molekülü için farklı başlangıç konsantrasyonları ve etkileşim süreleri çalışıldı. Şekil 4.20’de pH=7 ve 25°C’da PyB molekülünün farklı başlangıç konsantrasyonlarında hangi miktarlarda adsorplandığı ve bu konsantrasyonlarda hangi sürelerde dengeye ulaşıldığı görülmektedir. Burada q_e , adsorbentin gramı başına adsorplanan PyB’nin mg cinsinden miktarını temsil etmektedir. Şekle dikkat edilirse başlangıç konsantrasyonu $1,0 \times 10^{-5}$ ’den $1,0 \times 10^{-4}$ M’a çıkarıldığında adsorplanan madde miktarı da belirgin bir şekilde artmaktadır ($0,37 \text{ mg/g} \rightarrow 4,77 \text{ mg/g}$). $1,0 \times 10^{-5}$, $5,0 \times 10^{-5}$ ve $1,0 \times 10^{-4}$ M konsantrasyonlarda denge süreleri ise sırasıyla, 33, 29 ve 32 dak. olarak belirlenmiştir. Şekilden de anlaşılacağı üzere, adsorpsiyon başlangıçta hızlı gerçekleşmekte daha sonra dengeye ulaşılan dek zamanla yavaşlamaktadır.

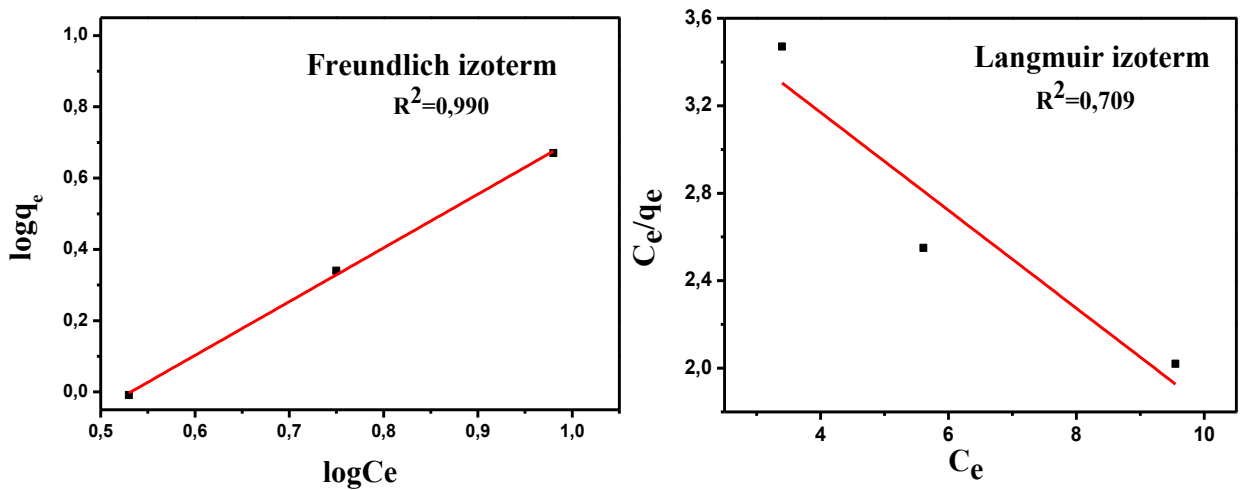


Şekil 4.20 Farklı başlangıç konsantrasyonlarında adsorplanan PyB miktarları

b) Adsorpsiyon İzotermi

Adsorbentin adsorplama kapasitesinin belirlenmesinde izotermi son derece önem taşımaktadır. Adsorpsiyon olayı tek veya çok tabakalı bir şekilde olabilir. Bunu belirleyebilmek için Freundlich (Denklem 1.32) ve Langmuir (Denklem 1.33) adsorpsiyon izotermine ait eşitlikler kullanılır ve bu eşitlikler deneysel verilere göre incelenebilir. Bunun sonucu olarak çizelge 4.8’de gösterildiği gibi bentonit (kil) üzerine PyB adsorpsiyon prosesinin, Freundlich adsorpsiyon izoterm tipine daha uygun olduğu belirlenmiştir.

Denklem (1.32) ve (1.33) yardımı ile ilgili grafikler Şekil 4.21’de çizilmiş elde edilen değerler Çizelge 4.8’de verilmiştir. Bu verilerden Langmuir için korrelasyon katsayısı (R^2) 0,709 iken, Freundlich için bu değerin 0,990 olduğu belirlenmiştir. Görüldüğü gibi bu değer 1’e çok yakın bir değerdir. Ayrıca Freundlich izoterm verilerinde, n (2,94) ve K_F (18,77) değerleri, adsorpsiyon şiddetinin yüksek olduğunu göstermektedir (Rostami vd 2015).



Şekil 4.21 Deneysel verilerin Freundlich ve Langmuir izotermi

Çizelge 4.8. Freundlich ve Langmuir izoterm verileri

Bileşik	Langmuir			Freundlich		
	$q_e(\text{mg/g})$	$K_L(1/\text{g})$	R^2	n	$K_F(\text{mg/g})$	R^2
PyB	0,121	0,09	0,709	2,94	18,77	0,990

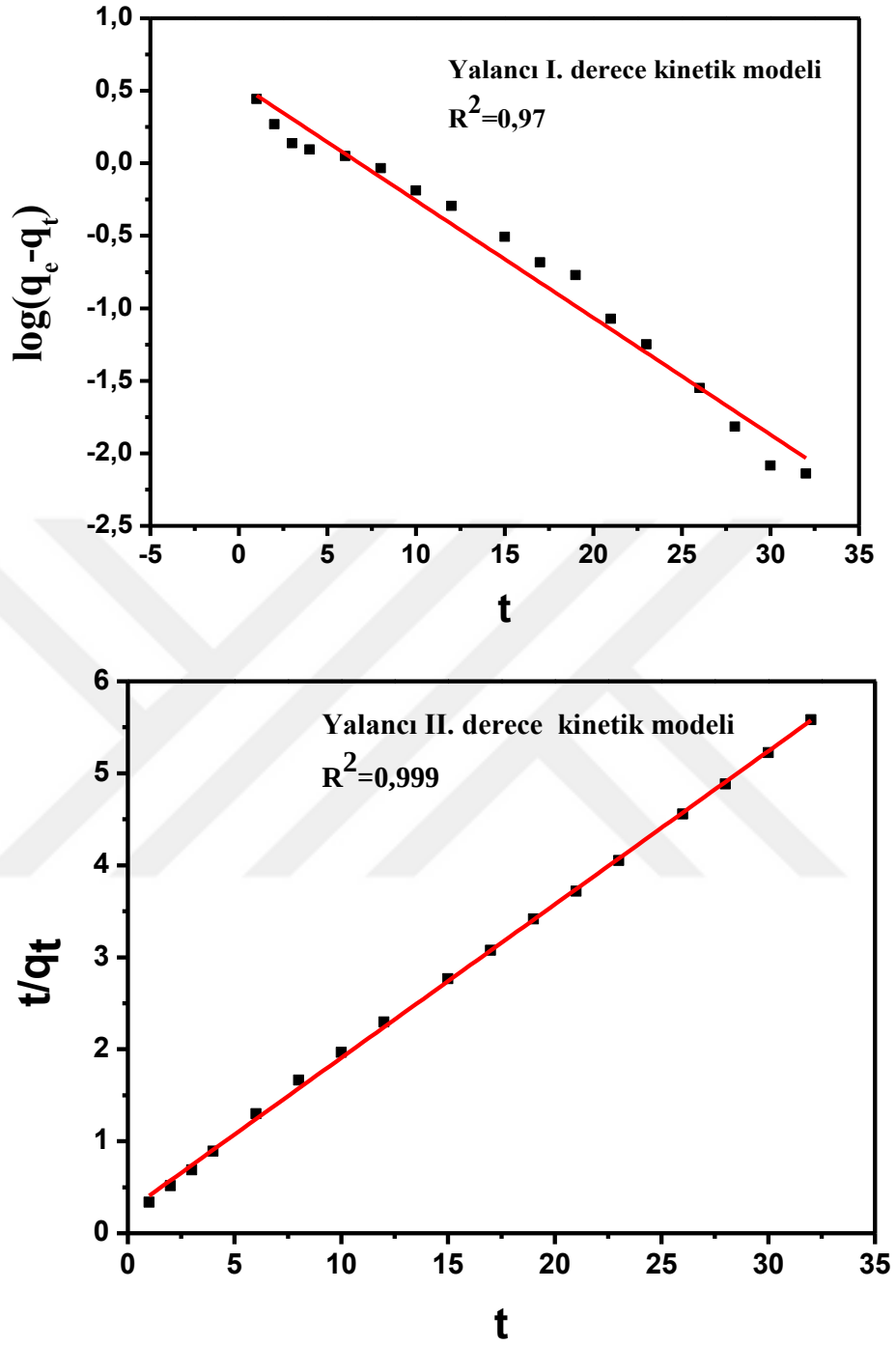
c) Adsorpsiyon Kinetiği

Adsorpsiyon prosesinin kontrol mekanizmasının analizi ve adsorbentin davranışının belirlenmesi için, deneysel değerler yalancı I. ve II. dereceden adsorpsiyon kinetik modellerine göre de incelendi (Denklem 1.34 ve 1.35). İlgili grafikler Şekil 4.22’de verilmiştir. Bu grafiklerden elde edilen değerler çizelge 4.9’da görülmektedir.

Çizelge 4.9. Adsorpsiyon kinetiği verileri

Yalancı I. derece modeli		Yalancı II. derece modeli	
R^2	$k_1(\text{dak}^{-1})$	R^2	$k_2(\text{g.mg}^{-1}.\text{dak}^{-1})$
0,978	0,165	0,999	25.088

Korelasyon katsayılarına bakıldığında, kinetik modeller için en yüksek R^2 değerine yalancı II. derece kinetik modelinde ulaşıldığı Çizelge 4.9’dan anlaşılmaktadır. Yalancı II. derece modelinin adsorpsiyon kapasitesinden bağımsız, adsorpsiyon hızına bağımlı olduğu daha önceki yapılan çalışmalarda da gösterilmiştir (Ho and McKay 2000).



Şekil 4.22 Deneyisel verilerin yalancı I. ve II. dereceden adsorpsiyon kinetik modellerine göre çizilmiş hali

5. SONUÇ

Kil/PyB kompoziti sentezlenerek, FTIR, XRD ve SEM spektroskopi teknikleri ile karakterize edildi. PyB boyar bileşiğinin kil ile etkileşmesinin zamana, pH'ya ve konsantrasyona bağlı olarak değiştiği ve etkilendiği spektroskopik verilerle kanıtlandı. Bu etkileşmede, kilin morfolojisi ve PyB'nin fotofiziksel özelliklerindeki değişimler takip edildi. Kilin partikülleri boyar madde ile etkileştikten sonra zamanla kil partiküllerinin boyutunda bir değişme yani küçülme gözlemlendi. Bu durum SEM ve XRD spektrumlarıyla ispatlandı. FTIR spektrumlarından, PyB molekülündeki azot ve oksijen atomlarının çift elektronlarına sahip oldukları için kildeki metal atomları ile etkileşmeye girdikleri bulunmuştur. PyB ile kil arasındaki etkileşimi bir agregasyon oluşumuna neden olduğu ve bunun H-agregasyon olduğu spektroskopik verilerle belirlendi. Bu agregasyona ait dimer-monomer denge sabitleri hesaplandı ve denge sabitlerinin farklı konsantrasyonlarda değiştiği gözlemlenmiştir. Bu durum kil partiküllerinin yüzey alanlarına PyB moleküllerinin sınırlı sayıda adsorbe olduğunu göstermektedir.

Farklı zamanlarda alınan monomer ve dimere ait absorpsiyon spektrumlarında da değişimler gözlemlendi ve takip edildi. Bu durum agregasyonun zamana bağlılığını yani zamanla değişim gösterdiği sonucuna ulaşıldı.

PyB ve kil arasındaki agregasyon deneyleri farklı pH ortamlarında tekrarlandı. Agregasyonun pH'ya bağlı olarak değiştiği ve agregasyon için optimum pH değerinin 10 olduğu yani bazik ortam olduğu sonucuna varıldı.

PyB ve kil arasındaki agregasyon deneyleri farklı boyar madde konsantrasyonları kullanılarak yapıldı. Seyreltik konsantrasyonlarda agregasyonun az olduğu gözlemlenirken konsantrasyon arttıkça agregasyon artışı olduğu spektroskopik verilerden belirlendi. Daha yüksek konsantrasyonlara çıkıldıkça agregasyonun artmadığı görüldü. Bu olay kil partiküllerinin yüzeylerinin PyB molekkülleri ile kaplandığından meydana gelmektedir.

Kil/PyB kompozitinin 500 nm dalga boyunda uyarılarak durgun hal ve zamana bağı floresans spektrumları kaydedildi. Durgun hal floresans spektrumları farklı pH ortamlarında alındı ve asidik ortamlarda (pH=2) floresans şiddetleri yüksekken pH arttıkça ve ortam bazikleştikçe (pH=10) floresans şiddetlerinde H-agregasyona bağlı ciddi bir azalma gözlemlendi. Bu durum H-agregatın floresans özelliğinin olmamasından kaynaklanmaktadır. Yüksek pH ortamlarında agregasyon artmakta ve buna bağlı olarak floresans azalmaktadır. Aynı zamanda floresans spektrumlarındaki şiddet düşmesine eşlik eden kırmızıya kaymalar (37 nm) gözlemlenmiştir. Bu durumda boyar madde moleküllerinin kil partikülleri ile etkileşmesinin ve boyar madde moleküllerinin mikroçevresinin bu etkileşimden dolayı değiştiğinin bir göstergesidir.

Seyreltik boya konsantrasyonlarında çalışıldığında floresans pikinin genişlediği, 563 ve 600 nm’de var olan iki band maksimumundan 563 nm’deki bandın şiddetinin arttığı ve konsantrasyon arttıkça 600 nm’deki bandın yok olduğu görülmektedir. 563 nm’de görülen band PyB bileşiğini saf suda elde edilen floresans spektrumuna çok yakın göstermektedir. Boyar madde konsantrasyonu arttıkça, kil yüzeyleri tamamen PyB moleküllerini adsorbe etmektedir. Boyar madde konsantrasyonundaki artış devam ettikçe kil yüzeyleri tamamen kapalı olduğundan boyar madde bileşiği serbest halde çözeltide kalmaktadır. Bu nedenle konsantrasyon artmakta ve su içerisinde görülen PyB’ye ait floresans spektrumu kil çözeltisinde de görülmektedir.

Farklı konsantrasyonlarda Kil/PyB kompozitine ait zamana bağlı floresans spektrumları alınmıştır. Seyreltik boya madde konsantrasyonlarında, etkileşimde daha az olduğundan moleküller enerji verirken ışımalı sönüm favori olmaktadır. Bu nedenle de floresans yaşam ömrü değerleri seyreltik konsantrasyonlarda daha yüksektir. Konsantrasyon arttıkça bu etkileşimde artmakta ve H-agregasyon oluşmaktadır. H-agregasyonun floresans özelliğinin olmaması kompozitte enerji verirken ışımasız enerjilerin favori olmasını yani sistemin floresans özelliğinin azalmasını sağlamaktadır. Bu nedenle yüksek boya konsantrasyonlarında yapılan çalışmalarda floresans yaşam ömrü değerleri daha düşük çıkmaktadır.

Zaman bağılı floresans spektrumları farklı pH ortamlarında da kaydedilmiş floresans yaşam ömrü değerlerinin pH değişiminden etkilendiği ortaya çıkmıştır. Yüksek pH değerlerinde agregasyonun daha çok meydana geldiği ve agregasyon için optimum pH değerinin 10 olduğu belirlenmiştir. Bu nedenle bazik ortamlarda etkileşim artmakta ve moleküller uyarılmış enerji seviyelerinde daha fazla zaman geçirmektedirler. Aynı zaman da boya molekülleri etkileşimden dolayı daha rijit bir yapıdadırlar ve bu durum floresans özelliği artırmakta ve floresans yaşam ömrü değerleri yüksek pH ortamlarında daha yüksek hesaplanmaktadır. Asidik ortamlarda kil partikülleri ile etkileşim azalmakta PyB molekülleri rahatça hareket edebilmektedirler. Bu durum ışımsız hareketleri artırmakta ve floresans yaşam ömrü değerleri daha küçük hesaplanmaktadır. Kompozitin ince filmi yapılarak floresans spektrumu, Kil/PyB kolloidal sulu çözeltisi ile karşılaştırılıp filmin floresans özelliği irdelenmiştir. Filmin floresans şiddeti sulu çözeltisine göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Kil/PyB kompoziti kullanılarak farklı pH ve konsantrasyonlarda filmler elde edildi. Filmin uygulama çalışmalarında farklı polaritesi olan çözücüler filme eklendi ve dimer-monomer piklerinin birbirlerine göre değişimleri incelendi. Dekanol ve aseton (3:1) karışımının hazırlanan filmlerin fotofiziksel özelliklerini daha fazla etkilediği spektroskopik datalarla belirlendi.

Sulu çözeltide PyB molekülünün bentonit partikülleri üzerine adsorpsiyonu, etkileşim zamanının ve başlangıç PyB konsantrasyonunu bir fonksiyonu olarak UV-VIS absorpsiyon spektroskopisi kullanılarak incelendi. Adsorpsiyon prosesinin sonuçlarına bakıldığında, PyB nin adsorpsiyonunda bentonitin etkili bir adsorbent olduğu, çok tabakalı (Freundlich) heterojen bir adsorpsiyonun gerçekleştiği ve yalancı ikinci dereceden bir adsorpsiyon kinetiğinin gerçekleştiği anlaşılmaktadır.

KAYNAKLAR

- Antonov, L., Gergov, G., Petrov, V., Kubista, M., Nygren, J., 1999. UV-Vis spectroscopic and chemometric study on the aggregation of ionic dyes in water. *Talanta*, 49, 99-106.
- Arbeloa, F.L., Martí'nez, J. M. H., Arbeloa, T.L., Arbeloa, I.L., 1998. The hydrophobic effect on the adsorption of Rhodamines in aqueous suspensions of smectites. The Rhodamine 3B/Laponite B system. *Langmuir*, 14, 4566-4573.
- Arbeloa, F. L., Ferrnando; Martinez, V.M., Arbeloa, T., Arbeloa, I.L., 2007. Photoresponse and anisotropy of Rhodamine dye intercalated in ordered clay layered films. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 8, 85-108.
- Arik, M., Meral, K., Onganer, Y., 2009. Effect of surfactants on the aggregation of pyronin B and pyronin Y in aqueous solution. *Journal of Luminescence*, 129(6), 599-604.
- Arik, M., Onganer, Y., 2003. Molecular excitons of pyronin B and pyronin Y in colloidal silica suspension. *Chemical Physics Letters*, 375(1-2), 126-133.
- Bayraktutan, T., Onganer Y., Meral K., 2016. Polyelectrolyte-induced H-aggregation of Merocyanine 540 and its application in metal ions detection as a colorimetric sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 226, Pages 52-61
- Bleifuss, R.L., 1973. Activation of non-swelling bentonite. *Clay Miner*, 10, 41-45.
- Boháč , P., Czímerová, A., Bujdák, J., 2016. Enhanced luminescence of 3,3'-diethyl-2,2'-thiacyanine cations adsorbed on saponite particles. *Applied Clay Science* 127, 64-69.
- Brewer, T., 1998. One of the most important factors in spin coating is repeatability. Brewer Science Company, <http://www.brewerscience.com/processing-theories/spin-coat/> (11,7,2017)
- Bower, C. A., Reitemeier, R. F., Fireman, M., 1952. Exchangeable cation analysis of saline and alkali soils. *Soil Science*, 73(4), 251-262.
- Bujdák, J., 2006. Effect of the layer charge of clay minerals on optical properties of organic dyes. A review. *Applied Clay Science*, 34(1-4), 58-73.
- Bujdák, J., 2011. Layer-by-layer assemblies composed of polycationic electrolyte, organic dyes, and layered silicates. *The Journal of Physical Chemistry*, 118, 7152-7162.
- Bujdák, J., Czímerová, A., Iyi, N., 2008. Structure of cationic dyes assemblies intercalated in the films of montmorillonite. *Thin Solid Film*, 517, 793-799.
- Bujdák, J., Iyi, N., Fujita, T., 2002. The aggregation of methylene blue in montmorillonite dispersions. *Clay Minerals*, 37(1), 121-133.
- Bujdák, J., Martinez, V.M., Arbeloa, F.L., Iyi, N., 2007. Spectral Properties of Rhodamine 3B Adsorbed on the Surface of Montmorillonites with Variable Layer Charge. *Langmuir*, 23, 1851-1859.
- Bujdák, J., Iyi, N., 2012. Highly fluorescent colloids based on Rhodamine 6G, modified layered silicate, and organic solvent. *Journal of Colloid and Interface Science*, 388, 15-20.

- Ceklovsky, A., Czímerová, A., Lang, K., Bujdák, J., 2009. Effect of layer charge on the interaction of porphyrin dye in layered silicates dispersions. *Journal of Luminescence*, 129(9), 912-918.
- Chamberlin, E.M., Powell, B.F., Williams, D.E., Conn, J., 1962. The structural commercial pyronin B. *Notes*, 27, 2263-2264.
- Czímerová, A., Jankovic, J., Bujdák, J., 2011, Spectral properties of Rhodamine 6G in smectite dispersions: Effect of the monovalent cations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 357, 322–330.
- Czímerová, A., Jankovic, L., Madejova, J., 2013. Unique photoactive nanocomposites based on Rhodamine 6G/Polymer/Montmorillonite hybrid systems. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 51,1672-1679.
- Czímerová, A., Bujdák, J., Dohrmann, R., 2006. Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites. *Applied Clay Science*, 34, 2–13
- Czímerová, A., Iyi, N., Bujdák, J., 2007. Energy transfer between Rhodamine 3B and Oxazine 4 in synthetic-saponite dispersions and films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 306, 316-322.
- Czímerová, A., Iyi, N., Bujdák, J., 2008. Fluorescence resonance energy transfer between two cationic laser dye in presence of the series of the reduced-charge montmorillonites. Effect of layer charge. *Journal of Colloid and Interface Science*, 320, 140-151.
- Çelebi, N., Arık, M., Onganer, Y., 2007. Analysis of fluorescence quenching of pyronin B and pyronin Y by molecular oxygen in aqueous solution. *Journal of Luminescence*, 126, 103-108.
- Duc, M., Gaboriaud, F., Thomas, F., 2005. Sensitivity of the acid-base properties of clays to the methods of preparation and measurement. Literature review. *Journal of Colloid and Interface Science*, 289, 139-147.
- Espantaleon, A.G., Nieto, J.A., Fernandez, M., Marsal, A., 2003. Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters. *Applied Clay Science*, 24, 105-110.
- Folletto, E.L., Volzone, C., Porto, L.M., 2003. Performance of an Argentinian acid-activated bentonite in the bleaching of soybean oil. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 20 (2), 11-21.
- Frenkl, M., 2001. Surface acidity of montmorillonite clay and clays minerals. *Applied Clay Science*, 22, 435-441.
- Grimshaw, R.W., 1971. *The Chemistry and Physics of Clays*. Ernest Benn Ltd., 138-146, 232-257, 446-449, 968-979, United Kingdom.
- Heyding, R.D., Ironside, R., Norris, A.R., Pryslazniuk, R.Y., 2006, Acid activation of montmorillonite, *Canadian Journal of Chemistry*, 38, 1003–1016.
- Hill, E.H., Zhang, Y. Whitten, G.D., 2015. Aggregation of cationic p-phenylene ethynyllenens on laponite clay in aqueous dispersions and solid films. *Journal of Colloid and Interface Science*, 449, 347–356.
- Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*, 34(5), 451-465.
- Ho, Y.S. and G. McKay, 2000, The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, 34(3), 735-742.
- Hofmann, U., Endell, K., Wilm, D., 1933. Kristal struktur und quellung von montmorillonite. *Zeitschrift für Kristallographie*, 86, 340-348.

- Horiba PTI, 2017, Laserstrobe. The Fluorescence Solutions Company., <http://www.pti-nj.com/brochures/LaserStrobe.pdf> (31.12.2016)
- Iijima, T., Jojima, E., Antonov, L., Stoyanovc, St., Stoyanovac, T., 1997. Aggregation and tautomeric properties of C.I. acid red 138. *Dyes and Pigments*, 37, 81-92.
- Jaboyedoff, M.K.B., Thelin, Ph., 1999. An empirical Scherrer equation swelling mixed-layer minerals, illite-smectite for weakly especiall. *Clay Mineral*, 34, 601-617.
- Jacobs, K.Y., Schoonheydt, R.A., 2001, Time dependence of spectra of methylene blue-clay mineral suspensions. *Langmuir*, 17, 5150-5155.
- Karaivarov, S., Atanas, A., 2001. Study of the sorbent properties of bentonite clay in the Kardzhahi district of Balgaria. *Natura*, 1, 31-35.
- Kasha, M., Rawls, H. R., El-Bayoumi, M.A., 1965. The exciton model in molecular spectroscopy. *Pure and Applied Chemistry*, 11, 371-392.
- Kaya, M., Meral, K., Onganer, Y., 2015. Molecular aggregates of Merocyanine 540 in aqueous suspensions containing natural and CTAB-modified bentonite. *Journal of Molecular Structure*, 1083, 101-105.
- Kheok, S.C., Lim, E.E., 2006. Mechanism of palm oil bleaching by montmorillonite clay activated at various acid concentrations., *Journal of the American Oil Chemists' Society*., 59, 129–131.
- Krause, R.E., 1965. Preparation of chromic acid cleaning solution. *Journal of Chemical Education* OA policy, 42 (8), 426.
- Ksheteri, R., Pharm, B., 2013. Introduction and principle of IR spectroscopy. Katmandu, <https://www.slideshare.net/razaram1/introduction-and-principle-of-ir-spectroscopy-25872192> (13,7,2017)
- Kumar, P., Jasra, R.V., Bhat, T.S.G., 2003. Evolution of porosity and surface acidity in montmorillonite clay on acid activation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*., 34, 1440–1448.
- Lakowicz, J. R., 2006. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer, 1-945.
- Lofaj, M., Bujdák, J., 2012. Detection of smectites in ppm and sub-ppm concentrations using dye molecule sensors. *Physics and Chemistry of Minerals*, 39, 227–237.
- Lofaj, M., Valent, I., Bujdák, J., 2013. Mechanism of Rhodamine 6G molecular aggregation in montmorillonite colloid. *Central European Journal of Chemistry*, 11(10), 1606-1619.
- Madejova, J., 2003. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, 31, 1-10.
- Malayoğlu, U., Akar, A., 2010. Killerin Sınıflandırmasında ve Kullanım Alanlarının Saptanmasında Aranan Kriterlerin İrdelenmesi. Doktora Tezi, Dokuz Eylül Üniversitesi, Mühendislik Fak. Maden Mühendislik Bölümü, Bornova İzmir.
- McQuarrie, D. A., 1983. *Quantum Chemistry*. University Science Books, Sausalito, California.
- Meral, K., 2004. Pyronin B ve pyronin Y'nin polisitren sülfonatlı ortamda fotofiziksel özelliklerinin incelenmesi. Y. Lisans Tezi, Fen Bilimler Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye.
- Meral, K., 2009. Pyronin B Bileşiklerinin Film Yapılarının Oluşturulması ve Fotofiziksel Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Fen Bilimler Enstitüsü, Atatürk Üniversitesi, Erzurum, Türkiye.

- Meral, K., Yılmaz, N., Kaya, M., Ahmet, T., Onganer, Y., 2011a. The molecular aggregation of pyronin Y in natural bentonite clay suspension. *Journal of Luminescence*, 131, 2121–2127.
- Meral, K., Erbil, H.Y., Onganer, Y., 2011b. A spectroscopic study of water-soluble pyronin B and pyronin Y in langmuir-Blogett films with stearic acid., *Applied Surface Science*, 258, 1605–1612.
- Mohanty, S., Atwa, M., Al-Askalany, A., 2105, Scanning electron microscopy, KTH Royal Institute of Technology, (<https://www.slideshare.net/Askalany/scanning-electron-microscope-49091382>) (12,7,2017)
- Mortland, M.M., Fripiat, J. J., Chaussidon J., Uytter, J., 1963. Interaction between ammonia and the expanding lattices of montmorillonite and vermiculite. *American Chemical Society*, 67, 248–258.
- Nayak, P.S., Singh, B.K., 2007. Instrumental characterization of clay by XRF, XRD and FTIR, *Bulletin of Materials Science*, 30(3), 235–238.
- Neumann, M.G., Schmitt, C.C., Sartori, R., 2002. Influence of the layer charge and clay particle size on the interactions between the cationic dye methylene blue and clays in an aqueous suspension. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255(2), 254–259
- Noyan, H., Onal, M., Sarıkaya, Y., 2007. The effect of sulphuric acid activation on the crystallinity, surface area, porosity, surface acidity, and bleaching power of a bentonite. *Food Chemistry*, 105, 156–163.
- Oliveira, S.C., Branco, K.P., Baptista, M.S., Indig, G.L., 2002. Solvent and concentration effects on the visible spectra of tripara-dialkylamino-substituted triarylmethane dyes in liquid solutions. *Spectrochimica Acta Part A*, 58, 2971–2982.
- Onganer, Y., 2009. Fotofizik ve Fotokimyanın Temel Prensipleri. Atatürk Üniversitesi, Erzurum.
- Pavia, L.D., Lampman, G.M., Kriz, G.S., Vyvan, J.R., 2015. Introduction of spectroscopy 5th Ed. Cengage Learning, 1-745p.
- Placha, D., Martynkova, G.S., Bachmatiuk, A., Peikertova, P., Se'dlerrova, J., Rummeli, M.H., 2014. The influence of pH on organovermiculite structure stability., *Applied Clay Science*, 93-94, 17-22.
- Pop, C. G., 1997. X-ray diffraction and the Bragg equation. *Journal of Chemical Education*, 74, 129-131.
- Quitevis, E.L., Horng, M.L., 2000. Visible absorption spectroscopy and structure of cyanine dimers in aqueous solution. *Journal of Chemical Education*, 77(5), 637-637.
- Rostami, M.R., Kaya, M., Gür, B., Onganer, Y., Meral, K., 2015, Photophysical and adsorption properties of pyronin B in natural bentonite clay dispersion. *Applied Surface Science*, 359, 897-904.
- Sakizci, M., Alver, B.E., Alver, Ö., Yörükoğulları, E., 2010. Spectroscopic and thermal studies of bentonites from Ünye, Turkey. *Journal of Molecular Structure*, 969 (1), 187-191.
- Sasai, R., Iyi, N., Fujita, T., Arbeloa, T.F.L., Martínez, V.M., Takagi, K., Itoh, H., 2004. Luminescence properties of Rhodamine 6G intercalated in surfactant/clay hybrid thin solid films. *Langmuir*, 20, 4715-4719.

- Skoog, D.A., Holler, F.J., Nieman, T.A., 1998. Principles of Instrumental Analysis. Saunders College Publishing.
- Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S., 2012. İnce film üretim teknikleri. Erciyes Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 28(5), 389-401.
- Tabak, A., Kaya, M., Yılmaz, N., Meral, K., Onganer, Y., Çağlar, B., Sungur, O., 2014. pyronin Y(basic xanthene dye)-bentonit composite: A spectroscopic study pyronin Y in natural bentonite clay suspension. Journal of Molecular Structure, 1059, 271–279
- Takagi, S., Eguchi, M., Tryk, D.A., Inoue, H., 2006. Porphyrin photochemistry in inorganic/organic hybrid materials: Clays, layered semiconductors, nanotubes and mesoporous materials. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 7, 104–126.
- Valenzuela, F.R., Santos, P.S., 2001. Studies on the acid activation of brazilian smectiticclays, Quim. Nova., 24 (3), 345-353.
- Valeur, B., 2001. Molecular Fluorescence Principles and Applications. Wiley-VCH, 1-595.
- Walmsley, F., 1992. Aggregation in dyes: A spectrophotometric Study. Journal of Chemical Education, 69(7), 583.
- Weigandt, K., 2012. Spin coating. Oregon state university. <https://www.slideshare.net/ferdoussarwar/spin-coating> (11.7.2017).
- Zollinger, H., 2003. Color chemistry. Verlag Helvetica Chimica Acta, Postfach, 18, CH-8042 Zürich, Switzerland

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mohammad Reza Rostami
Doğum Yeri ve Tarihi : IRAN-MARAND-1973
Ev Adresi : IRAN-TABRIZ
Tel ve Telegram : 00989143029603
Mail : m_rostami_ir@yahoo.com

EĞİTİM

- Lise, 1991.
- Lisans, Kimya Öğretmenliği, TABRIZ Üniversitesi, 1995.
- Yüksek lisans, Uygulamalı Kimya, TABRIZ Üniversitesi, 1997.
- Doktora, Fizikokimya, ATATÜRK Üniversitesi, 2017.

İŞ TECRÜBESİ

- Kimya Öğretmenliği
- Kitap Yazarlığı (Lise Müfredatı Kapsamında)

HOBİLER

Atletizm