

46128

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FLORESANS TEKNİĞİ KULLANILARAK SOL-GEL
FAZ GEÇİŞLERİNİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Fizik Müh. Yaşar YILMAZ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 13 Ocak 1995

Tezin Savunulduğu Tarih : 31 Ocak 1995

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Önder Pekcan

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Hamit Yurtseven
Doç. Dr. Ayşe Erzan

OCAK 1995

ÖNSÖZ

Yüksek Lisans Tez çalışmamı yönlendiren ve büyük katkıları olan değerli hocam Sayın Prof. Dr Önder PEKCAN' a, gösterdiği sabır ve yardımları için Sayın Murat Canpolat'a, gerekli kimyasal maddelerin sağlanması konusunda yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Oğuz Okay' a ve H. Javaherian Naghash' a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca gösterdikleri manevi destek için aileme teşekkür ederim.

Yaşar YILMAZ

Ocak 1995

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iv
SUMMARY.....	v
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. JELLEŞME TEORİLERİ.....	4
2.1. Klasik Teori.....	5
2.2. Sızma Teorisi.....	8
2.2.1. Sızma Teorisinin Bir Boyutta Çözümü.....	9
2.2.2. Sızma Teorisinin İki Boyutta Çözümü.....	14
BÖLÜM 3. LÜMİNESANS TEKNİK.....	20
3.1. Enerji Seviyeleri Diyagramı.....	20
3.2. Rezonans Radyasyonu.....	22
3.3. Floresans Yaşam Süresi ve Kuantum Verimleri.....	23
3.4. İç Dönüşüm	25
3.5. Çapraz Geçiş.....	25
3.6. Floresans.....	26
3.7. Floresans Sönme	27
3.7.1. Dinamik Sönme.....	29
3.7.2. Statik Sönme.....	31
3.8. Sıcaklığın Lüminesans Şiddet Üzerine Etkisi.....	32
BÖLÜM 4. YAPILAN DENEYLER.....	35
BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	43
KAYNAKLAR.....	44
ÖZGEÇMİŞ.....	46

ÖZET

Bu çalışmada, kararlı durum floresans tekniği kullanarak, 75°C de toluenli ve toluensiz durumda metil metakrilat (MMA) ve etilen glikol dimetakrilat'ın (EGDM) serbest-radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyonu incelenmiştir. Yukarıdaki sistemin jelleşmesi süresince uyarılmış aromatik molekülün emisyon şiddeti takip edilerek sol-gel faz geçişi gözlemlendi. Sonuçlar "bond percolation" (sızma) teorisi kullanılarak yorumlandı. Kritik üs β ve jel noktası p_c hem katı hem de çözelti polimerizasyonu için sırasıyla 0.45 ve 0.36 olarak bulundu.

Tez, giriş niteliğindeki ilk bölüm dahil beş bölümden oluşmaktadır. İkinci bölümde jelleşme olayını inceleyen Flory - Stockmayer Teorisi (Klasik Teori) ve Sızma Teorisi ana hatlarıyla özetlenmiştir. Üçüncü bölümde bu çalışmada kullandığımız floresans teknik, dördüncü bölümde yaptığımız deneyler ve elde edilen sonuçlar anlatılmakta, beşinci ve son bölümde elde edilen sonuçlar hakkında kısa bir yorum yapılmaktadır.

SUMMARY

STUDY OF SOL-GEL PHASE TRANSITION BY USING FLOURESCENCE TECHNIQUE

Fluorescence and phosphorescence intensities of aromatic molecules are effected by both radiative and non-radiative processes. If the possibility of perturbation due to oxygen is excluded, the radiative probabilities are found to be relatively independent of environment and even of molecular species. Environmental effects on non-radiative transitions which are primarily intramolecular in nature are believed to arise from a break down of the Born - Oppenheimer approximation. The role of the solvent in such a picture is to add the quasi-continuum of states needed to satisfy energy resonance conditions. The solvent acts as an energy sink for rapid vibrational relaxation which occurs after the rate limiting transition from the initial state.

Birks et al studied the influence of solvent viscosity on fluorescence charecteristics of pyrene solutions in various solvents and observed that the rate of monomer internal quenching is effected by solvent quality. Weber et al reported the solvent dependence of energy trapping in phenanthrene block polymers and explained the decrease in fluorescence yield with the static quenching, caused by the solvent induced trapping states. As the temperature of liquid solution is varied, the environment about the molecule changes and much of the change in absorption spectra and fluorescence yields in solution can be related to the changes in solvent viscosity. A matrix that changes little with temperature will enable one to study molecular properties themselves without changing environmental influence. Poly (methyl methacrylate) (PMMA) has been used such a matrix in many studies. Recently it has been reported viscosity effect on low frequency, intramolecular vibrational energies of excited naphthalene in swollen PMMA latex particles.

In this thesis we aimed to use these properties of aromatic molecules to monitor the sol-gel phase transition in free-radical crosslinking copolymerization. We employed lattice percolation model, where monomers are thought to occupy the sites of a periodic lattice. Between two nearest neighbors of this lattice sites a bond is formed randomly with the probability p . Thus, for $p = 0$, no bonds have been formed and all monomers remain isolated clusters.

However, in the other extreme, i.e. for $p = 1$ all monomers in the lattice have clustered into one infinite network. This network is called a gel and a collection of finite clusters is called a sol. Usually, there is a sharp phase transition at some critical point $p = p_c$, where an infinite cluster starts to appear. This point is called the gel point, for p below p_c only a sol exists but for p above p_c both sol and gel coexist together. Thus, gelation is a phase transition from a state without gel to a state with gel. The sol-gel transition happens in "asymptopia" which is in general given by the following relation

$$G = B (p - p_c)^\beta \quad (1)$$

with a suitable constant β , called critical exponent. Here G is the gel fraction which is non zero for p above p_c . The asymptotic proportionality factor B is referred as the critical amplitude.

In this work we plan to probe the sol-gel transition in free-radical crosslinking copolymerization of methyl methacrylate (MMA) and ethylene glycol dimethacrylate (EGDM) by using steady-state fluorescence technique. The radical copolymerization of MMA and EGDM was performed in bulk or in toluene solutions at 75°C in the presence of 2,2' - azobisisobutyronitrile (AIBN) as an initiator. Pyrene methyl pivalate (PMP) was used as a fluorescence probe to detect the gelation process, where below p_c , MMA, linear and branched PMMA chains act as an energy sink for the excited PMP but above p_c , PMMA network provides an ideal, unchanged environment for the excited PMP molecules. Naturally, from these experiments one may expect a drastic increase in fluorescence intensity, I , of PMP around the gel point.

EGDM has been commonly used as crosslinker in the synthesis of polymeric networks. Here, for our use, the monomers MMA (Merck) and EGDM (Merck) were freed from the inhibitor by shaking with a 10% aqueous KOH solution, washing with water and drying over sodium sulfate. They were then distilled under reduced pressure over copper chloride. The initiator, AIBN (Merck) was recrystallized twice from methanol. The polymerization solvent, toluene (Merck), was distilled twice over sodium.

Steady-state fluorescence measurements were carried out using Model LS-50 Spectrometer of Perkin Elmer, equipped with temperature controller. All measurements were made at 90° position and slit widths were kept at 2.5 nm.

Three different sets of experiments were carried out; in the first set, AIBN (0.26 wt %) was dissolved in MMA and this stock solution was divided and transferred into round glass tubes of 15 mm internal diameter for fluorescence measurements. Four different samples were prepared with various EGDM contents for bulk polymerization. Details of the samples are listed in Table 1. All samples were deoxygenated by bubbling nitrogen for 10 minutes and then radical copolymerization of MMA and EGDM was performed at $75 \pm 2^\circ\text{C}$ in the fluorescence accessory of spectrometer. PMP molecule was excited at 345 nm and variation in fluorescence emission intensity, I , was monitored with the time-drive mode of the spectrometer, by staying at the 395 nm peak of the PMP spectrum. No shift was observed in the wave length of the maximum intensity of PMP and all samples kept their transparency during the polymerization process. Scattering light from the samples were also monitored during gelation experiments and no serious variation was detected at 345 nm intensity. Normalized PMP intensities versus reaction time are plotted in Fig.1 for samples with various crosslinker (EGDM) contents. Gelation curves in Fig.1 represent asymptotic behaviours, which give evidence to typical critical phenomenon.

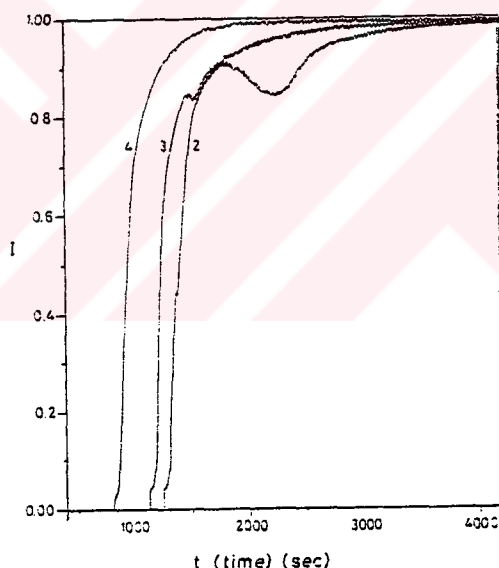


Fig.1. Variation in PMP fluorescence intensity, I against reaction time, t during the crosslinking copolymerization of MMA and EGDM in bulk for various EGDM contents. Time drive mode of the spectrometer was employed for the data collection. Numbers 2,3 and 4 corresponds to samples in experimental set I, in Table 1.

In order to quantify the above results, we assumed that the reaction time, t for the polymerization is proportional to the probability p and the fluorescence intensity monitors the growing gel fraction G , then Eq. 1 can be written as

$$I = A (t - t_c)^\beta \quad (2)$$

Here, the critical time, t_c corresponds to the gel point, p_c and A is the new critical amplitude. Below t_c , since PMP molecules are free, they can interact and quenched by sol molecules, as a result I presents small values. However, above t_c , since most of the PMP molecules are frozen in the EGDM network, I intensity gives very large values. The plot of $\log I = \log A + \beta \log (t - t_c)$ for the data shown in Fig.1 are presented in Fig.2, where t_c is chosen for the best linear fit, immediately after gelation started. The critical exponents, β were determined and listed in Table 1 together with t_c and p_c values for the corresponding samples in bulk polymerization.

Gelation times, t_c are shifted to smaller values as EGDM content increased. However β values varied around 0.45, independent of the EGDM content, as expected from the bond percolation theory. However, p_c values are found to be slightly larger than the predicted value (0.248) in the corresponding theory.

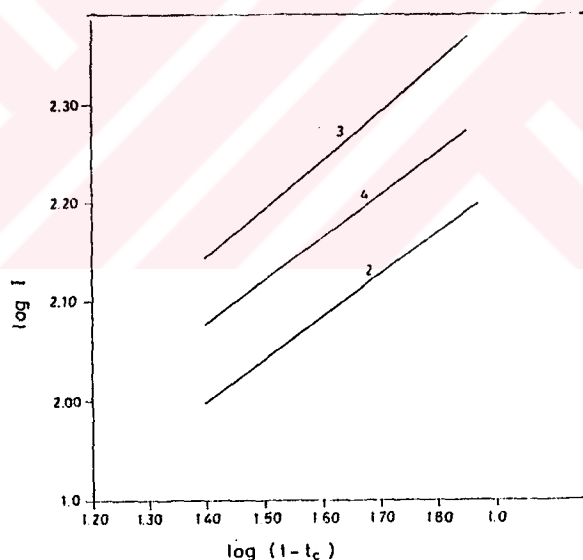


Fig.2. Log - log plot of Eq.(2) for the data given in Fig. 1. $10^{-1} < \left| 1 - \frac{t}{t_c} \right| < 10^{-2}$ region was chosen for the best fit to obtain β values.

In the second set of experiments, three different samples were prepared with various toluene contents using the stock solution of the first experimental set. The amounts of toluene in the samples are shown in Table 1. Fluorescence measurements were carried out with these samples at $75 \pm 2^\circ\text{C}$ during solution polymerization in toluene, where EGDM content was kept as 0.01 Vol.% PMP concentration was

taken as 4×10^{-4} M and excitation wavelength chosen, again as 345 nm. Fluorescence intensity, I versus reaction time t was monitored for all samples. Results are shown in Fig 3. Asymptotic behaviour was observed only in the sample with 0.25 Vol.% toluene content. The other two samples were not able to form gel, presumable toluene molecules prevent the formation of EGDM network in these high solvent content samples (2 and 3 in Table 1 and Fig 3). Critical values, β , t_c and p_c are obtained by fitting the data to Eq.(2) and results are listed in Table 1.

In the final and third experimental set, the amount of toluene was fixed at 0.25 % and the samples were prepared with different EGDM contents. Gelation was monitored in four different samples by detecting PMP fluorescence intensity vs. reaction time at 75°C . As the EGDM content is increased, t_c decreases indicating that gelation occurs earlier at high crosslinker contents. Furthermore, comparison of the experiments show that, at a given crosslinker content, the gel formation is retarded with rising dilution. All of these results are in accordance with the theory of gelation. β and t_c values were obtained from Eq.(2) and the results are listed in Table 1 together with EGDM content. Here, β values are also found to be very close to universal exponent (0.45) in bond percolation theory,

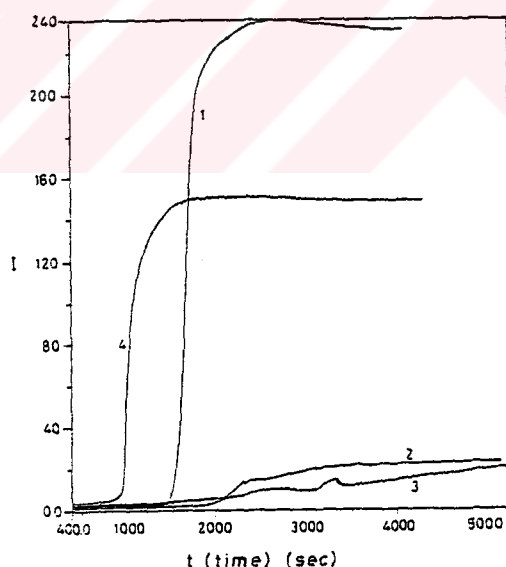


Fig.3. Variation in PMP intensity, I versus reaction time, t during the crosslinking copolymerization of MMA and EGDM in toluene. Data were collected with the time drive mode of the spectrometer. Numbers 1, 2 and 3 correspond to samples in experimental set II. Sample 4 of III experiment is given for comparison.

however t_c values were measured much larger than the theory predicts.

In these experiments, results produced quite reasonable values for the critical exponent β during sol-gel phase transition in three dimension. In summary, this thesis introduced a novel technique to study gelation phenomenon in which experiments are quite simple to perform and the fluorescence spectrometer is inexpensive to obtain or already accessible in any laboratory.

Table 1. Experimentally obtained β and t_c (or p_c) values using Eq.2 (or Eq.1) during bulk or toluene polymerization

	Experi- ment	Set 1 Polymerization in bulk			Set 2 Polymerization in toluene, EGDM; 0.010 vol%			Set 3 Polymerization in toluene 0.25 vol%		
		β	t_c (sn)	p_c	β	t_c (sn)	p_c	β	t_c (sn)	p_c
	EGDM (vol%)									
1	0.0036	0.42	1629	-						
2	0.010	0.43	1315	0.29						
3	0.020	0.48	1189	0.29						
4	0.030	0.43	865	0.33						
	Toluene /MMA (vol%)									
1	0.25				0.48	1517	0.55			
2	0.5				-	-	-			
3	1.0				-	-	-			
4	-				-	-	-			
	EGDM (vol%)									
1	0.0079							0.44	1721	0.33
2	0.010							0.48	1517	0.55
3	0.016							0.46	961	0.33
4	0.024							0.49	890	0.44

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Jel; polimerleri oluşturan en küçük birim olan monomerlerin veya polimerlerin çapraz bağlanmalar sonucu oluşturduğu ağ şeklindeki yapıdır. Jeller bu çapraz bağlanmaların şekline göre kimyasal ve fiziksel jeller şeklinde sınıflandırılmaktadır. Kimyasal jellerde çapraz bağlanmalar kovalent bağlarla oluşmasına karşın fiziksel jeller hidrojen bağlanması gibi zayıf kuvvetlerle, van der Waals kuvvetleriyle veya iyonik etkileşmelerle oluşmaktadır.

Kimyasal jellerde tersinirlik yoktur. Bir kere jel oluştuktan sonra hiçbir sıcaklıkta ve hiçbir çözücü içinde tekrar çözülmesi mümkün değildir. Gözün dış kısmında bulunan kornea tabakası, kan hücresinin zarları, iskeletin oynar kısımlarını yağlayan sıvı jellere örnek teşkil etmektedir. Bu tür biyolojik jellerde sıvı komponent oksijen ve diğer moleküllerin serbest difüzyonuna müsaade etmesine rağmen polimer ağı sıvıyı içerisinde tutmak için yapısal bir kafes oluşturur. Mide ve bağırsak gibi organların iç yüzeyi mukopolisakkarid jelleri ile kaplıdır. Mide içerisindeki hücreler bu jel tabakası ile sadece asitli mide sıvılarından korunmaktadır. Dil yüzeyi benzer bir jelle kaplıdır. Bu jelin viskoelastik özelliklerinde meydana gelen değişiklik "kistik fibroz" denilen ciddi bir hastalığa sebep olabilir. Bazı bitki kökleri bakteriler tarafından üretilen jellerle kaplanmaktadır ki buda bitkinin metabolik fonksiyonlarını etkilemektedir. Lağım borularının, termal değiştiricilerin ve diğer sistemlerin yüzeyinde bakteriler tarafından sentez edilen mikrobiyal filimler birçok fonksiyonlara sebep olabilir.

Polimer sanayisinde lastik, plastik, yapıştırıcı, filim ve zar gibi jeller önemli rol oynamaktadır. Bir kez kullanıldıktan sonra atılabilir absorbent malzemelerin yapımında ve saf su üretiminde de kullanılan jeller plastik cerrahide ve kontakt lenz yapımında çok yaygın olarak kullanılmaktadır. Jellerin bilimsel olarak incelenmesi, 1920 de Staudinger'in makromolekül hipotezine kadar uzanmaktadır. 1940 da İstatistik Fizik kullanılarak polimer zincir konfigürasyonları ve ağ yapıları incelenmeye başlanmış, 1969 da Flory ve 1977 de de Gennes' in büyük katkıları

ile polimer bilimi ve buna paralel olarak da jeller konusunda büyük ilerlemeler olmuştur. Günümüzde jeller Flory ve Stockmayer tarafından ortaya atılan ve Klasik Teori olarak bilinen bir yaklaşım ve her bir monomerin bir latisin köşelerini (site) rastgele doldurduğunu, iki komşu latis noktası arasındaki bağlanmaların p olasılığı ile oluştuğu varsayımına dayanan Sızma (Percolation) teorisi ile incelenmektedir. p 'nin bir kritik değeri p_c 'de latisin bir ucundan diğer ucuna uzanan bir percolation kümesi oluşur ki buna jel denir.

Klasik teori, dallanmış yapıdaki küçük moleküllerin kimyasal bağlanmalarla nasıl gittikçe daha büyük moleküller oluşturabileceği fikrine dayanmaktadır. Yani Flory-Stockmayer (Klasik Teori) teorisinde hesaplamalar için periyodik bir latise ihtiyaç duyulmamaktadır. Ayrıca, Klasik Teoride sistemin davranışı; içinde bulunduğu uzayın boyutundan bağımsızdır.

Jelleşme; jelsiz bir durumdan (sol) jel durumuna bir faz geçişi olarak yorumlandığından, literatürde bu olay "sol-gel geçişi" olarak da adlandırılmaktadır. Percolation teorisi bir boyutta ve bazı özel durumlarda iki boyutta tam olarak çözülebilmektedir. Daha yüksek boyutlarda bilgisayar hesaplamalarına dayanan simülasyon yöntemi ile açıklanmaya çalışılmaktadır.

Renormalization grup teorisi ve Ölçeklendirme (Scaling) teorisi kullanılarak fazgeçiş noktasında fiziksel sisteme ait herhangi bir büyüklüğün kuvvet yasası şeklinde ifade edilebileceği bulunmuştur. Günümüzde faz geçişi noktasındaki bu kritik üslerin ilgilenilen fiziksel sistemden bağımsız olduğu, yani evrensel olduğu tartışılmaktadır. Sol-gel geçişlerinde kritik üsler klasik teori ve sızma teorisi için farklılıklar göstermektedir.

Polimer bilimi, 1975 yılında nötron saçılması, 1976' da ışık saçılması ve 1979' da lüminesans deney tekniklerinin gelişmesiyle, moleküler düzeyde daha iyi anlaşılmaya başlanmıştır.

Uyarılmış bir aromatik molekülün temel seviyeye geri dönerken yaydığı floresans ve fosforesans ışık şiddeti, molekülün içinde bulunduğu ortamdan etkilenmektedir. Lüminesans tekniği; lüminesans şiddetinin veya emisyon

spektrumunun molekülün içinde bulunduğu ortama bağılılığı esasına dayanmaktadır.

Bu tez çalışmasında lüminesans (floresans ve fosforesans) tekniği kullanılarak jelleşme olayı deneysel olarak incelenmiştir. Deneysel sonuçlar sızma teorisi temel alınarak değerlendirildiğinde, kritik üslerin evrenselliği konusundaki tartışmalara yeni bir ışık tutması açısından büyük önem taşımaktadır



BÖLÜM 2. JELLEŞME TEORİLERİ

Polikondenzasyon reaksiyonuna uğrayan monomer moleküllerinde molekül başına fonksiyonlu grup sayısı ikiden fazla ise üç boyutlu polimerik yapı elde edilir. Bu tür polimerlerin incelenmesi lineer polimerlerde olduğundan çok daha karışıktır. Polimerizasyon ortamında bulunan monomerlerden enaz biri üç fonksiyonlu ise önce bir dallanma görülecektir. Bazen polimer molekülündeki bir veya birkaç dal diğer polimer moleküllerine çapraz bağlarla bağlanır ve bir ağ yapısına yol açar. Üç boyutlu polimerizasyon; reaksiyon ortamında "sonsuz büyük" bir polimer şebekesinin meydana gelmesi, bir başka deyişle jel oluşması ile sonuçlanabilir. Jelin meydana gelmesi ile birlikte karışımda birbiri içinde iki farklı faz oluşur. a.) Hiçbir çözücü içerisinde çözünmeyen bir jel, b.) çözünür nitelikte bir "sol". Burada "sol" dan kasıt küçük boyutlu kümelerdir. Bu "sol" kimyasal yöntemlerle (extraksiyon) jelden ayrılabilir. Polimerizasyon jel noktasının ötesine geçerse jelin büyüdüğü görülür. Bu sırada viskoz bir sıvı olan karışım vizkozitesi "sonsuz" olan esnek bir madde haline gelir.

$f \geq 3$ fonksiyonlu monomer moleküllerinin çözeltisini gözönüne alalım, herbir molekül komşusu olduğu moleküle sıfır ile f arasında değişen sayıda bağlarla bağlanabilir ve böylece makromolekül (örneğin; araba lastiği) olarak adlandırılan büyük bir küme oluşmasına katkıda bulunur. Aynı küme yada makromoleküldeki iki monomer birbiri ile bu şekilde doğrudan yada dolaylı olarak (diğer moleküller üzerinden) bağlanırlar. Monomer sayısı s ile gösterilen bu makro molekül aynı zamanda "s-kümesi" şeklinde de adlandırılmaktadır. Belli şartlar altında bir sonsuz küme, yani kullanılan örneğin bir ucundan diğer ucuna uzanan bir ağ yapı (network) oluşturulabilir.

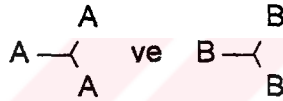
Sol-gel faz geçişi iki farklı yaklaşımla incelenmektedir. Bunlar; klasik Flory-Stockmayer teorisi ve Percolation (sızma) teorisidir.

dallanma birimleri için sonsuz şebekeli bir ağ yapısı elde etmekte kritik bir değer olduğu görülür. Dallanma birimlerindeki fonksiyonlu grup sayısı f ise, kritik değerin

$$\alpha_c = \frac{1}{(f-1)} \quad (2.1.2)$$

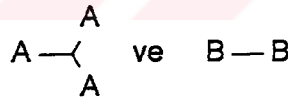
formülü ile verileceği bulunmuştur[1]. α yı teorik olarak belirlemek için dallanma katsayısı ile, reaksiyonun ilerlemesini belirten p arasında ilişki kurmamız gerekir. (2.1.1) formülü ile gösterilen polimeri incelemek için önce daha basit iki durumu ele alalım:

a.) Reaksiyon karışımında sadece üç fonksiyonlu,



dallanma birimleri bulunsun. Bu sistemde, bir dallanma birimi üzerindeki fonksiyonlu gruplardan birinin bir başka dallanma birimine bağlanma olasılığı, fonksiyonlu grubun reaksiyon verme olasılığına eşittir, $\alpha = p$.

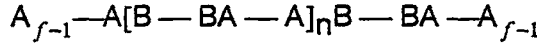
b.) Reaksiyon karışımında



molekülleri bulunsun ve başlangıçta A gruplarının sayısı B gruplarının sayısına eşit olsun. Dallanma için önce bir A grubunun B ile reaksiyon vermesi (p olasılığı ile), daha sonra $\text{B} - \text{B}$ biriminin öbür ucundaki B grubunun bir başka moleküldeki A ile reaksiyon vermesi (p olasılığı ile) gereklidir. Dallanma katsayısı bu iki olasılığın çarpımına eşit olur, $\alpha = p^2$.

Bu iki özel durumdan sonra, $\begin{array}{c} \text{A} \\ | \\ \text{A} - \text{C} \\ | \\ \text{A} \end{array}$, $\text{A} - \text{A}$, $\text{B} - \text{B}$ moleküllerinin olması durumunda (2.1.1) formülü ile gösterilen bir polimerin büyümesi koşullarını inceleyebiliriz. A ve B fonksiyonlu grupları için reaksiyonun ilerlemesi p_A ve p_B parametreleri ile, dallı birimler üzerindeki A gruplarının toplam A gruplarına oranı ρ

ile gösterilsin. Bir B grubunun dallı bir birimle reaksiyon verme olasılığı p_A , iki fonksiyonlu A ile reaksiyon verme olasılığı ise $p_B(1-\rho)$ olur. Dallanma birimindeki fonksiyonlu grup sayısı f ise (2.1.1) formülündeki bir polimerde,



zincir parçaları bulunacaktır. Bu tür bir zincir parçasının bulunma olasılığı

$$p_A [p_B(1-\rho)p_A]^n p_A \rho$$

olur. Bütün n değerleri için toplam alınırsa,

$$\alpha = \frac{p_A p_B}{[1 - p_A p_B(1-\rho)]} \quad (2.1.3)$$

bulunur. Bütün A gruplarının bütün B gruplarına oranı $r = N_A / N_B$ olarak alınıp (2.1.3) denkleminde $p_A = r p_B$ bağıntısı kullanılırsa,

$$\alpha = \frac{r p_A^2 \rho}{1 - r p_A^2 (1-\rho)} = \frac{p_B^2 \rho}{r - p_B^2 (1-\rho)} \quad (2.1.4)$$

bulunur. Yukarıda incelenen özel durumlar için bulunan dallanma katsayısı Bağıntıları (2.1.4) denkleminde kolayca çıkartılabilir. Gliserin ile iki-karboksilli asitler arasında yapılan deneyler $p = 0.765$ için jelin oluştuğunu göstermiştir. Bu sistem için $\alpha_c = p^2 = 0.58$ bulunur.

Klasik teoride kapalı çevrim şeklindeki bağlanmaların olmadığı kabul edilmektedir. Bu ve rastgelelik yüzünden Flory-Stockmayer teorisi farklı iki

molekölün aynı yerde olamayacağını ve bağ oluşturma olasılığına bölgesel etkileri hesaba katmamaktadır.

2.2. Sızma (Percolation) Teorisi

Sonsuz sayıda "site" (nokta) veya "bond" (iki latıs noktasını birleştiren çizgi veya bağ) içeren bir periyodik latiste her site (veya bond) p olasılığı ile dolu veya $(1 - p)$ olasılığı ile boş olsun. Birbirine en yakın dolu noktalar (veya bağlar) küme oluşturmaktadır. p arttıkça bu kümelerin ortalama büyüklüğü artar. Sonsuz bir sistem için, kümelerin ortalama büyüklüğü "sızma eşiğı", p_c de ıraksamaktadır. p_c nin üzerinde sistemin bir ucundan diğır ucuna uzanan "sonsuz" büyüklükte bir küme oluşur.

p_c civarında sistemin özelliklerini tanımlamak için uygun uzunluk ölçeğı sadece, aynı sonlu kümeğē ait olan "site (veya bond) çiftleri arasındaki uzaklığıın "kök ortalama kare"si olarak tanımlanan "bağıntı uzunluğı" ξ , dur. p_c de ξ sonsuza ıraksayacağı için farklı özelliklerin uzunluğıa bağılılığını ölçekleyecek bir ölçüm birimi kalmayacaktır. Sonuç olarak sisteme farklı ölçeklerde bakıldığında kalitatif olarak aynı gözükcektir. Bu olaya "self-similarity" (kendine benzerlik) denir. Sızma eşiğı civarında seyreltik sistemlerin birçok bakımdan benzer özellikler göstermesi "kendine benzerlik" olayına dayanmaktadır.

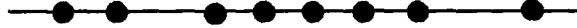
Bu özellikler bütün uzunluk ölçeklerinde ortaya çıktığı için çoğıu yerel detaylara bağılı değildir (örneğin latıs yapısına). Yani geniş ölçek davranışlarında bu yerel detaylar önemini kaybeder. Bu ise sadece sistemin boyutuna bağılı olan bazı evrensel (değışmez) büyüklükleri ortaya çıkarmaktadır. Bu yüzden bu büyüklükleri basit modeller kullanarak bulmak ve durumları gerçek modellere uygulamak mümkündür.

Sadece p_c nin üzerinde sonsuz bir kümenin var olması, faz geçişinde "düzen parametresi"nin ortaya çıkmasına benzerdir. ξ nin p_c 'de ıraksaması aynı

zamanda kritik noktalar civarında korelasyon (bağıntı) uzunluğunun ıraksamasına da benzemektedir.

2.2.1. Sızma (Percolation) Teorisinin Bir Boyutta Çözümü

Teorik fiziğin diğer birçok probleminde olduğu gibi percolation teorisi bir boyutta tam olarak çözülebilmektedir. Tek boyuttaki çözüm sonucu bulunan bazı bağıntıların daha yüksek boyutlara genellenmeside mümkündür. Şimdi sabit uzaklıklarla yerleştirilmiş noktaların oluşturduğu, sonsuz uzunluktaki bir lineer zincir



Şekil 2.2.1.1 Bir boyutlu latiste küme örnekleri. Ortadaki küme beş, bunun solundaki iki ve sağındaki bir latis noktasına sahiptir. Boş latis noktaları gösterilmemiştir.

üzerinde "site percolationu"nu inceleyelim. Bu latis noktalarının herbiri p olasılığı ile dolu olacaktır. Bu zincir üzerinde bir "küme" aralarında boş nokta bulunmayan birbirine komşu dolu noktaların oluşturduğu gruptur. Bu kümenin sağ ve sol ucundaki noktalar boş olmalıdır.

Şekil 2.2.1.1' in ortasındaki beş dolu latis noktası içeren kümeyi tanımlamak için, bu beş noktayı dolu ve bu noktaların komşu olduğu uçtaki iki noktayıda boş olarak tanımlama durumundayız. Herbir noktanın dolu yada boş olma olasılığı diğerlerinininkinden bağımsız olduğundan keyfi olarak seçilmiş iki noktanın dolu olma olasılığı p^2 , üç noktanın p^3 ve beş nokta için p^5 olacaktır. Birbirinden istatistik olarak bağımsız olan kümenin uçlarındaki iki noktanın boş olma ihtimali ise $(1 - p)$ dir. Böylece, herhangi bir latis noktasının bu beşli kümenin sol ucu olma olasılığı $p^5(1 - p)^2$ olur.

Kümenin boyutu zincir boyu L ye göre çok büyük ise, yani $L \rightarrow \infty$ iken, zincir boyunca toplam kaç tane bu şekilde beşli-kümeye sahip olabiliriz?

Herbir noktanın bu şekildeki kümenin sol ucunda olma olasılığı $p^5(1-p)^2$ ve bu şekilde L tane nokta var (Tüm zincirin uçlarındaki küçük sayıda bulunan noktaları ihmal ediyoruz). O halde, zincir uçlarındaki etkiler ihmal edilirse, beşli kümelerin toplam sayısı $Lp^5(1-p)^2$ dir. Latis noktası başına küme sayısı ise $p^5(1-p)^2$ olur.

Bu şekilde normalize edilmiş küme sayısı latıs boyutu L den bağımsız ve sabit bir noktanın bu kümenin sol ucunda olma olasılığına eşittir.

Eğer s tane noktadan meydana gelen kümelerin latıs noktası başına sayısını n_s ile gösterirsek, genel olarak

$$n_s = p^s(1-p)^2 \quad (2.2.1.1)$$

formülü yazılabilir. $p < 1$ için kümelerin büyüklüğü s sonsuza giderken küme sayısı üstel olarak sıfıra gitmektedir. Bu zincir üzerinde keyfi olarak seçilmiş bir noktanın s -kümesinin bir parçası olma ihtimali $n_s s$ dir. $p = 1$ için zincirin bütün noktaları dolu olacağından bütün zincir bir tek küme oluşturacaktır. Birden küçük her p için zincir üzerinde dolu olmayan noktaların oluşturduğu bazı açıklıklar olacaktır. Böylece uzunluğu L olan zincirin ortalama olarak $(1-p)L$ tane boş noktası olacaktır.

L sonsuza giderken $(1-p)L$ büyüklüğü de sonsuza gidecektir. Bu yüzden $p < 1$ için zincir üzerinde en azından bir tane boş nokta bulunacaktır. Dolayısıyla zincirin iki ucunu birleştiren bir tek küme oluşmayacaktır. Diğer bir değişle p birden küçük ise percolating küme oluşmayacaktır, yani percolation threshold (sızma eşiği) birdir.

$$p_c = 1 \quad (2.2.1.2)$$

Bu yüzden bir boyutta $p > p_c$ bölgesini gözlemek mümkün değildir. Buna rağmen bu alışık olmadığımız faz geçişi yüksek boyuttaki percolation ve bazı kümelenme davranışları ile benzerlikler gösterecektir. Bu yüzden bu basit sonuçtan bazı bilgiler elde etmeye devam edeceğiz.

Herhangi bir noktanın boyu s olan bir kümeğe ait olma olasılığı $n_s s$ idi, komşuları boş olan tek bir dolu noktanın da boyu 1 olan bir küme oluşturduğunu gözönünde bulundurarak, rastgele seçilmiş bir dolu noktanın herhangi bir kümeye ait olma olasılığının p olduğu kolayca anlaşılabilir. Böylece,

$$\sum_{s=1}^{\infty} n_s s = p \quad , \quad (p < p_c) \quad (2.2.1.3)$$

olur. (2.2.1.3) bağıntısı, (2.2.1.1) denklemi ve geometrik seri kullanılarak gösterilebilir.

Acaba rastgele seçilmiş bir latis noktasının ait olduğu kümenin ortalama büyüklüğü ne kadardır? Rastgele seçilmiş bir latis noktasının bir s -kümesine ait olma olasılığı $n_s s$ ve bu noktanın herhangi bir sonlu kümeye ait olma olasılığı

$\sum_s n_s s$ dir. Böylece, $w_s = \frac{n_s s}{\sum_s n_s s}$; rastgele seçilmiş bir dolu latis noktasının dahil

olduğu kümenin kesinlikle s tane latis noktasından oluşmuş olması ihtimalidir. O halde rastgele seçilmiş bir latis noktasının ait olduğu kümenin ortalama büyüklüğü;

$$\begin{aligned} S &= \sum_s w_s s \\ &= \sum_s \frac{n_s s^2}{\sum_s n_s s} \end{aligned} \quad (2.2.1.4)$$

olur. Şimdi bu ortalama küme büyüklüğünü açıkça hesaplayalım. (2.2.1.3) denkleminden görüldüğü gibi (2.2.1.4) denkleminin paydası p ye eşittir. Pay ise

$$(1-p)^2 \sum_s s^2 p^s = (1-p)^2 \left(p \frac{d}{dp}\right)^2 \sum_{s=1}^{\infty} p^s$$

şeklinde yazılabilir. Buradan,

$$s = \frac{1+p}{1-p}, \quad (p < p_c) \quad (2.2.1.5)$$

bulunur. Görüldüğü gibi eğer sızma eşiğine yaklaşırsak ($p \rightarrow p_c$) ortalama küme büyüklüğü ıraksamaktadır (Benzer sonuçları iki boyutta tam olarak çözülebilen "Bethe latisi" içinde bulunabilir). Percolation eşiğinin üzerinde sonsuz bir küme varsa, bu eşiğin altında da çok büyük (sonlu olarak düşünülen) kümeler olacaktır. Bu yüzden p_c nin biraz altında küme büyüklükleri üzerinden uygun ortalama alınırsa küme büyüklüğü oldukça büyük olur.

Bağıntı fonksiyonu $g(r)$; dolu bir latisten noktasından r kadar uzakta olan bir noktanın aynı kümeye ait olma olasılığı olarak tanımlanmaktadır. $r = 0$ için $g(0) = 1$ olacaktır. $r=1$ ise komşu nokta aynı kümeye ait olacaktır (eğer bu nokta dolu ise). Bu ise p olasılığına eşittir. r uzaklığındaki bir nokta için, bu nokta ve orijin ($r = 0$) arasındaki $(r-1)$ inci nokta istisnasız dolu olmak zorundadır. Böylece, bütün p ve r ler için

$$g(r) = p^r \quad (2.2.1.6)$$

olur. $p < 1$ için, r sonsuza giderken bağıntı fonksiyonu üstel olarak sıfıra gider.

$$g(r) = e^{-\frac{r}{\xi}}$$

Burada $\xi = -\frac{1}{\ln p}$ dir. p , p_c 'ye yakın iken

$$\xi = \frac{1}{|p_c - p|} \quad (2.2.1.7)$$

bağıntısı elde edilebilir. Bu bağıntıda $\ln(1-x) = -x$ (küçük x ler için) açılımı kullanılmıştır. ξ , "korelasyon uzunluğu" olarak tanımlanmaktadır. Görüldüğü gibi ξ de $p = p_c$ de ıraksamaktadır. Daha yüksek boyutlarda korelasyon uzunluğu tipik küme çapı ile orantılıdır. Tek boyutta bu ilişki çok açıktır. s -latis noktası olan bir kümenin tek boyutta küme uzunluğu $(s-1)$ dir. Eğer s yeterince büyük ise $(s-1)$, s den çok farklı değildir. O halde ortalama uzunluk ξ , ortalama küme büyüklüğü ile orantılıdır.

$$S \propto \xi \quad (p \rightarrow p_c)$$

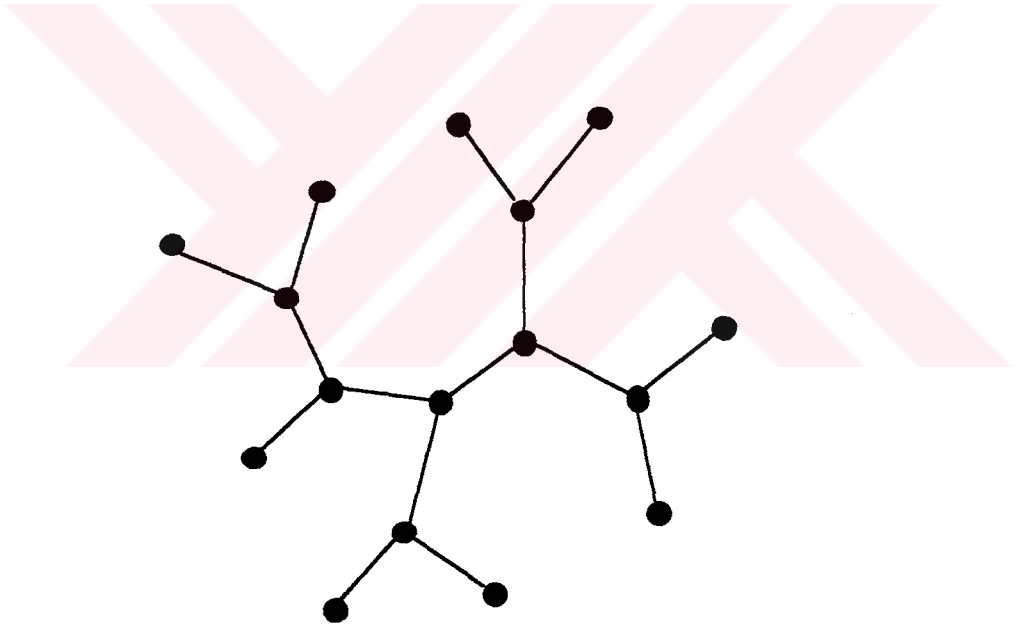
Bir boyutta çözüm sonuçlarından görüldüğü gibi bazı fiziksel büyüklükler "sızma eşiğinde" ıraksamaktadır. Bu ıraksama $\frac{1}{p_c - p}$ şeklinde basit kuvvet kanunu ile ifade edilebilmektedir. Aynı davranış problemlerin henüz tamamen halledilemediği yüksek boyutlarda da geçerlidir.

Bir boyutta sızma teorisi tam olarak çözülebildiği halde d -boyutlu durumda ancak küçük kümeler tam olarak çözülebilmektedir[2].

2.2.2. Sızma (Percolation) Teorisinin İki Boyutta Çözümü

Bir boyuttaki tam çözüm dışında özel olarak seçilmiş bir latis (Bethe latisi) içinde percolation teorisi iki boyutta tam olarak çözülebilmektedir.

Şekil 2.2.2.1 den görüldüğü gibi her latis noktası üç latis noktasına komşudur ($z=3$). Orijin den başlayarak dolu latis noktalarının oluşturduğu "sonsuz bir iz" bulma olasılığının ne olduğunu araştıralım. Orijinden başlayarak ilerlediğimizde vardığımız her latis noktasında iken yeni dolu komşu noktalar bulma olasılığımız $(z-1)^p$ olacaktır. Burada p , rastgele seçilmiş bir latis noktasının dolu olma olasılığıdır. Bu olasılığın bire eşit olması durumunda sistemin bir ucundan diğer ucuna uzanan bir iz elde edilmiş olacaktır.



Şekil 2.2.2.1 Küçük bir Cayley ağacı (veya Bethe latisi). Yüzeydeki noktalar dışında bütün noktalar $z = 3$ komşuya sahiptir. Sızma teorisi bu latis üzerinde tam olarak çözülebilmektedir.

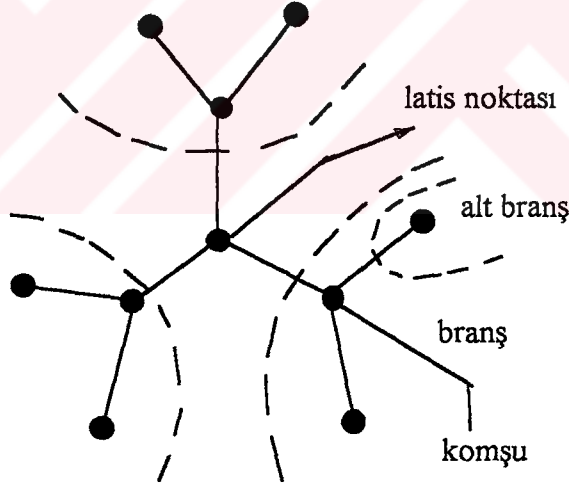
$$(z - 1)p_c = 1$$

$$p_c = \frac{1}{z-1} \quad (2.2.2.1)$$

bağıntısı elde edilmiş olur. Burada p_c Bethe latis için kritik değer olacaktır.

Fakat p , sızma eşiği; $\frac{1}{(z-1)}$ den büyük olsa bile orijin noktasının her zaman bu sonsuz küme ile ilinti kuracağını söyleyemeyiz.

Orijin yada rastgele seçilmiş bir noktanın bu sonsuz kümeye ait olma olasılığı veya percolation olasılığı olarak tanımlanan P aynı zamanda "strength of the infinite network" olarak da adlandırılmaktadır.



Şekil 2.2.2.2 Büyük bir Bethe latisinin orijin noktasının çevresi. Bu şekil İki boyutta tam çözümün türetilmesinde "komşu", "branş" ve "alt branş" kavramlarının ne anlama geldiğini göstermektedir.

Şimdi P yi hesaplamaya çalışalım. Q yu rastgele seçilmiş sabit bir noktanın, bu noktadan çıkan sabit bir branş yolu ile sonsuz küme ile ilişkili olmama olasılığı olarak tanımlayalım. İki alt branşın her ikisinde sonsuz kümeye bağlı olmama

olasılığı Q^2 olur. O halde pQ^2 , rastgele seçilmiş bir noktanın komşusunun dolu fakat sonsuz kümeye ait olmama olasılığı olacaktır. Bu komşu nokta $(1 - p)$ olasılığı ile boştur. O halde, bu sabit branşın sonsuz kümeye ait olmama olasılığı; $Q = 1 - p + pQ^2$ dir.

Bu ikinci dereceden denklem, $Q = 1$ ve $Q = (1 - p)/p$ için sağlanmaktadır. Orijinin dolu fakat üç branşından hiçbirinin sonsuz küme ile bağıntılı olmama olasılığı $(p - P) = pQ^3$ ' e eşittir. Buradan

$$P = p (1 - Q^3) \quad (2.2.2.2)$$

bağıntısı elde edilir. (2.2.2.2) bağıntısı $Q = 1$ için sıfır (bu da $p < p_c = 1/2$ demektir) ve $Q = (1 - p) / p$ için

$$\frac{P}{p} = 1 - \left[\frac{1-p}{p} \right]^3 \quad (2.2.2.3)$$

sonucunu verir.

Bethe latisi üzerinde bond yada site percolation birbirinden çok farklı şeyler olmadığından, polimer kimyası için percolation teorisi ilk kez Bethe latisi aracılığı ile geliştirilmiştir (Flory 1941).

P , percolation teorisi için düzen parametresi olarak seçilebilir. Çünkü $p < p_c$ için sıfır, $p > p_c$ için ise sıfırdan farklıdır. $p = p_c$ noktası bir kritik nokta olup; $p > p_c$ iken sistem "jel", $p < p_c$ iken sistem "sol" fazındadır. Bu kritik nokta sıvı - gaz kritik noktası ile benzerlik göstermektedir. $T > T_c$ iken sadece süper kritik gaz fazının var oluşuna benzer olarak $p < p_c$ iken sadece "sol" var olacaktır. Fakat $p > p_c$ iken "sol" ve "jel" in birarada varoluşuna benzer olarak $T < T_c$ sıvı ve gaz birarada bulunmaktadır. Aynı şekilde p_c nin Curie noktası ile olan benzerliği tartışılabilir.

$T > T_c$ iken kendiliğinden (spontane) magnetizasyon yoktur (jelin oluşmamasına karşılık). Oysa T_c nin altında kendiliğinden magnetizasyon sıfır değildir (p_c nin üzerinde jel oluşmasına benzer olarak).

Bir boyutta olduğu gibi, Bethe latisi için de ortalama küme büyüklüğü, S , hesaplanabilir. Bu orijinin de dahil olduğu ortalama nokta sayısıdır. Benzer mantık yürütmelerle ortalama küme büyüklüğü ;

$$S = \frac{p(1+p)}{(1-2p)} \quad (2.2.2.4)$$

şeklinde bulunabilir. Eğer p_c nin üzerinde sonsuz bir küme varsa, p_c nin altında da oldukça büyük bir kümenin oluşacağı söylenebilir. Denklem (2.2.2.4) e bakılırsa p , p_c ye aşağıdan yaklaşırsa S ıraksamaktadır ($p = p_c = \frac{1}{2}$). Bu durumda,

$$S \propto \frac{1}{(p_c - p)} \quad (2.2.2.5a)$$

yazılabilir. Benzer şekilde p , p_c ye yukarıdan yaklaşıırken

$$P \propto (p - p_c) \quad (2.2.2.5b)$$

yazılabilir. (2.2.2.5) denklemleri kritik olaylar (ilgilenilen fiziksel büyüklükler basit kuvvet kanunları şeklinde sıfıra veya sonsuza gider) için bir örnektir.

Bethe latisinin tam olarak çözüldüğü halde neden başka şekilde seçilmiş latisler de iki ve üç boyutta tam çözüm bulunamadığını özetle iki sebebe dayandırabiliriz;

1-) Görüldüğü gibi bethe latiste kapalı ilmekler (loop) yoktur. Dolayısı ile her bir alt-branş birbirinden bağımsız olarak Q olasılığına (rastgele seçilmiş sabit bir noktanın,

bu noktadan çıkan sabit bir branş yolu ile sonsuz küme ile ilişkili olmama olasılığı) sahiptir. Yani $Q = 1 - p + pQ^2$ denklemini diğer latişler için yazmak mümkün değildir.

2-) Latis noktası başına ortalama küme sayısı $n_s(p)$ yi bulmak isteyelim. $n_s(p)$, "s kümesinin çevresi" olarak tanımlanan; kümenin dolu noktalarına komşu olan boş komşu noktaların sayısı, t ile doğrudan ilişkilidir. s -kümesinin her bir konfigürasyonu için t farklı değer alacağından büyük s -kümeleri için t yi belirlemek büyük zorluklar doğurmaktadır.

Random bond percolation modeli; sonsuz bir latiş üzerinde, en yakın iki latiş noktası arasındaki bağlanmaların p olasılığı ile rastgele olduğunu kabul etmektedir. Bu modelde kritik üsler (iki ve üç boyutta) çeşitli metodlar kullanılarak hesaplanmaktadır. Bunlardan Monte Carlo simulation (benzetme) metodu; rastgele sayılardan yararlanan bilgisayar hesaplamalarına dayanmaktadır. Seri açılımlar metodu ise, küçük kümelerin özellikleri tam olarak belirlendikten sonra orantı metodu ile uygun genellemeler esasına dayanmaktadır.

Jelleşme oranı G , kritik noktada,

$$G \propto (p - p_c)^\beta, \quad (p \rightarrow p_c^+) \quad (2.2.2.6)$$

şeklinde bir kuvvet yasası ile verilmektedir[7]. Burada β kritik üs, B ise kritik genlik olarak adlandırılmaktadır. Monte Carlo simulation yöntemi ile β kritik üssü üç boyutta 0.42 ± 0.02 olarak [3], seri açılımları metodu ile ise 0.45 ± 0.02 olarak [4] bulunmuştur. Random bond percolation için bulunan p_c değeri 0.248 dir [5],.

Random-site percolation teorisi; random-bond percolationunun bir varyantı olup, latiş noktalarının p olasılığı ile rastgele olarak doldurulduğunu ve birbirine en yakın çiftlerin bağ oluşturduğunu kabul etmektedir. Random site modelini random bond modeli ile açıklamak Bethe latisi dışında mümkün değildir. Bu yüzden jelleşme olayı random site modeli ile açıklanamaz. Ancak kritik üslerin daha kesin hesaplanması için kullanılabilir. Random site modelinde p_c , 0.312 dir. Gerçek bir jelde f -

fonksiyonlu monomerlerin yanında çözücü molekülleri de bulunmaktadır. Bu çözücü etkilerinin de hesaba katmak için site-bond percolation modeli gözönüne alınmaktadır. Buna göre bir latis noktasının monomerle dolu olma olasılığı ϕ (mol kesri), bir çözücü molekülle dolu olma olasılığı ise $(1 - \phi)$ olarak tanımlanırsa, iki en yakın monomer p olasılığı ile bağ oluşturabilir. Çözücü, molekül (monomer) ile bağ yapamaz. Monomerlerin latis noktalarına rastgele dağıldığı ve birbirine komşu monomerlerin küme oluşturduğu düşüncesinden hareketle random site percolation modeli site-bond modeline dönüşmektedir [6] hangi model seçilirse seçilsin veya seçilen latisin yapısı ne olursa olsun β kritik üssü (ve diğer kritik üsler) değişmemektedir (Evrensellik Prensipleri).



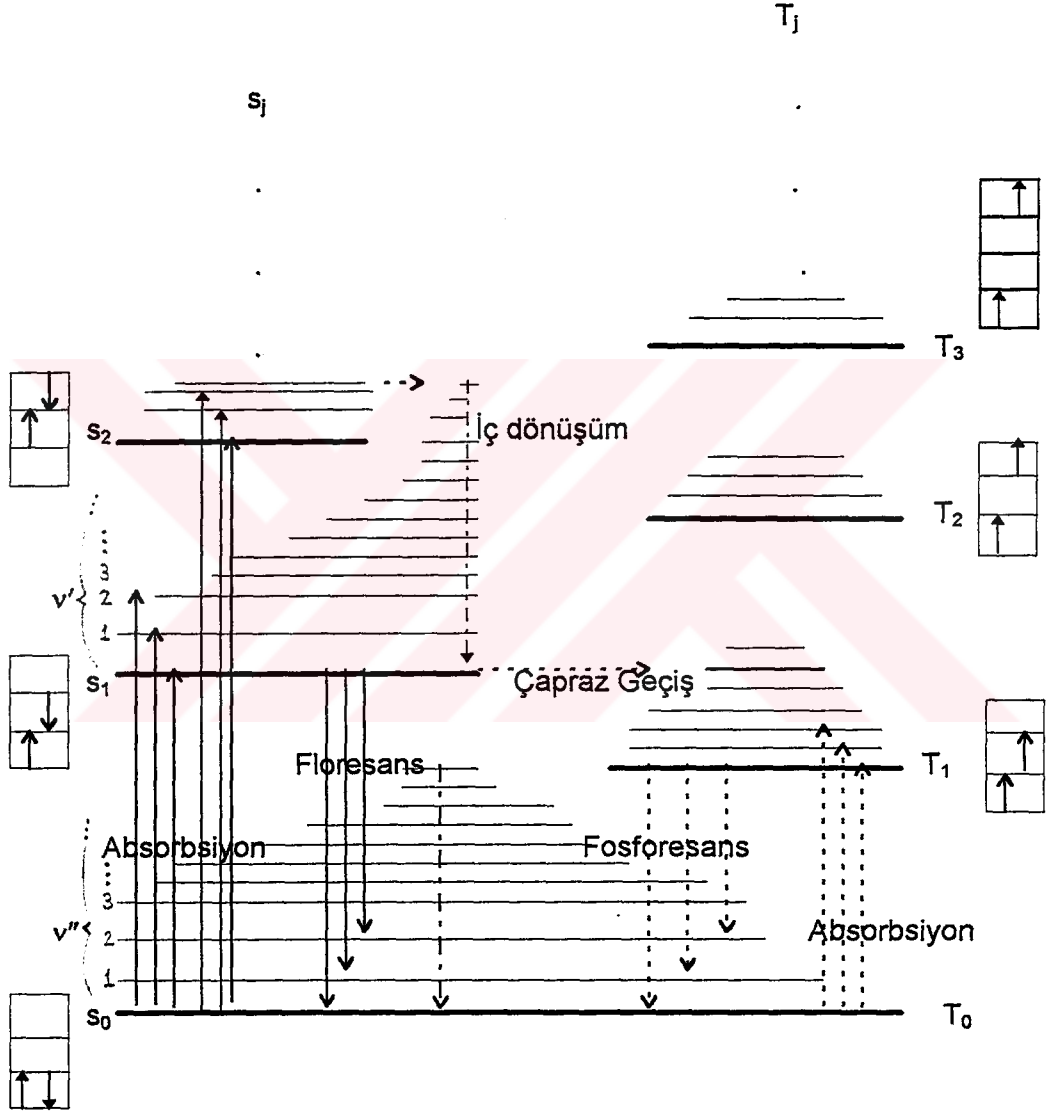
BÖLÜM 3. LÜMINESANS TEKNİK

Polimer biliminde, 1979'dan itibaren lüminesans deney tekniklerinin geliştirilmesi ile moleküler boyutta büyük ilerlemeler olmuştur. Karbon atomları, üç farklı konfigürasyonda valans yapıya sahip olması dolayısıyla çok sayıda aromatik molekül oluşturabilmektedir. Aromatik moleküller ilginç spektroskopik özelliklere sahiptir. Bu maddeler uygun dalgaboyunda ışıkla uyarıldığında kararlı duruma geçerken "floresans" veya "fosforesans" (lüminesans) ışık yayınlamaktadır. Aromatik moleküllerin emisyon spektrumu, moleküllerin içinde bulunduğu ortama bağlı olarak çok farklı özellikler göstermektedir. Spektroskopik özelliklerinden yararlanarak, molekülün içinde bulunduğu ortam hakkında bilgi edinmek mümkün olmaktadır.

3.1. Enerji Seviyeleri Diyagramı

Aşağıdaki şekil aromatik moleküller için, foton absorpsiyonu sonrası uyarılmış enerji seviyesinde bulunan molekülde belli olasılıklarla meydana gelebilecek çeşitli geçiş olaylarını göstermektedir. Herbir enerji seviyesinin yanında bulunan büyük kutular, molekülün o enerji düzeyindeki "moleküler orbital elektron konfigürasyonunu" ve aynı zamanda en yüksek enerjili iki elektronunun spin bileşenini göstermektedir. Büyük kutuların içindeki herbir alt kutu moleküler orbitalleri (MO) temsil etmektedir. Şekilde bu orbitallerden sadece üç tanesi, bir durumda ise dört tanesi gösterilmektedir. Büyük kutuların en altındaki alt kutucuk s_0 temel singlet durumunun en yüksek enerjili moleküler orbitallerini göstermektedir. Bu moleküler orbitallerin enerjisi, büyük kutular içerisinde yukarı doğru gidildikçe artmaktadır. Şekil 3.1.1' de sadece iki elektron gösterilmekte, diğer elektronların çift sayıda olduğu ve toplam açısal momentumlarını sıfır yapacak şekilde çiftlendikleri kabul edilmektedir.

Şekil 3.1.1' in solundaki enerji seviyeleri singlet durumları, sağındakiler ise triplet durumları göstermektedir. T_k triplet seviyesi elektron konfigürasyonu, s_k singlet seviyesi elektron konfigürasyonu ile aynı yapıdadır. İki durum birbirinden bu iki elektronun birbirine göre olan spin yönelimi ile ayrılmaktadır. Triplet seviye enerjice,



Şekil 3.1.1 Orbital dejenerasyonu olmayan ve çift sayıda elektron içeren bir organik moleküle ait en düşük enerji seviyelerinin şematik olarak gösterimi.

aynı moleküler orbital konfigürasyonu singlet seviyesinden daha düşüktür. Bu sıralama çoğu organik moleküllerin en düşük uyarılmış enerji seviyesi için doğrudur.

Saf elektronik enerji seviyeleri koyu çizgilerle gösterilmektedir. Eğer molekül kompleks ise saf elektronik seviyeler; elektronik enerjilere ek olarak önemli ölçüde titreşim enerjileri de içerirler. Koyu olmayan daha kısa yatay çizgiler ise titreşimsel elektronik durumları göstermektedir. Bu durumlar saf elektronik seviyeleri üzerinde üstüste sıralanan bir yada birçok titreşim modlarına karşılık gelen bir yada birçok enerji kuantalarından oluşurlar. Şekil 3.1.1 ' de birçok titreşim modlarından sadece biri temsil edilmektedir.

Durumları temsil eden her manifold için indisin büyümesi bu manifolddaki enerjinin büyümesi anlamına gelmektedir. Yani $s_0, s_1, s_2, \dots, s_i$ sırası enerjinin artış düzenini göstermektedir. Bu notasyonda T_1 en düşük triplet enerji düzeyini temsil eder.

3.2. Rezonans Radyasyonu

Eğer absorpsiyon olayı $v' = j$ titreşim enerjisi seviyesinde sonlanır ve emisyon olayı bu titreşim seviyesinden ($v' = j$) başlayıp v'' titreşim enerji setinin çeşitli düzeylerine doğru olursa buna rezonans radyasyonu denir. Rezonans radyasyonu ancak uyarılmış elektronik enerji düzeyinde termal dengenin oluşması için gerekli olan zamanın $v' = j$ inci titreşim elektronik enerji seviyesinin yaşam süresinden (çoğu $s_1 \rightarrow s_0$ geçişleri için $\sim 10^{-10}$ sn) büyük olduğu durumda oluşabilir. Bu durum seyreltik gaz sistemlerinde daha olasıdır.

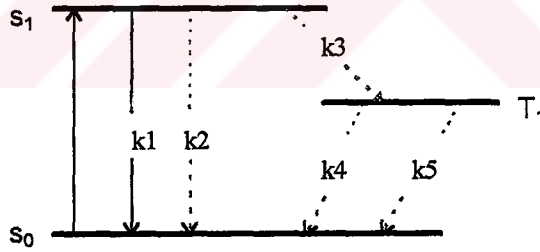
Şekil 3.1.1' de farklı elektronik düzeyler arasında iki emisyon olayı gösterilmektedir. Oysa çok farklı elektronik absorpsiyon olayı gözlenebilmektedir. Kasha kuralına göre; katı ortamdaki organik moleküllerde emisyon seviyesi en düşük uyarılmış enerji seviyedir. s_1 en düşük uyarılmış singlet enerji düzeyini, T_1

ise en düşük triplet enerji düzeyini göstermektedir. $s_1 \rightarrow s_0$ emisyonu floresans, $T_1 \rightarrow s_0$ emisyonu ise fosforesans olarak adlandırılmaktadır.

Katı ortamda çarpışmalar ve yakın komşularla etkileşmeler önemlidir. Uyarılmış durum yaşam süresince bu etkileşmeler bir çok kez oluşmaktadır. Bu etkileşmeler yoluyla moleküller arasında enerji transferi oluşabilir. Yukarıda belirtildiği gibi s_2 uyarılmış enerji düzeyi veya s_1 uyarılmış titreşim enerji düzeylerinin mevcut enerjilerini kaybederek $v' = 0$ düzeyine inmeleri radyasyon yayınlamadan meydana gelmektedir.

3.3. Floresans Yaşam Süresi ve Kuantum Verimleri

Floresans kuantum verimi yayınlanan foton sayısının absorblanan foton sayısına oranı olarak tanımlanmaktadır. Bir aromatik molekül için en genel olarak enerji seviyeleri diyagramını aşağıdaki şekilde gösterelim.



Şekil 3.3.1 Bir aromatik molekül için enerji seviyeleri arasındaki mümkün olan geçişler.

Burada k_1 ; s_1 in ışımalı geçiş olasılığı, k_2 ; s_1 den temel seviyeye direkt geçiş olarak ışımasız geçiş olasılığı k_3 ; s_1 den T_1 e (intersystem crossing) ışımasız geçiş olasılığı, benzer şekilde k_4 ve k_5 ; T_1 den s_0 'a sırasıyla ışımalı ve ışımasız geçiş

olasılığıdır. Buna göre floresans, fosforesans ve intersystem crossing için kuantum verimlerini aşağıdaki denklemlerle tanımlanmaktadır.

$$\phi_{flo} = \frac{k_1}{k_1 + k_2 + k_3} \quad (3.3.1)$$

$$\phi_{fos} = \phi_T \frac{k_4}{k_4 + k_5} \quad (3.3.2)$$

$$\phi_T = \frac{k_3}{k_1 + k_2 + k_3} \quad (3.3.3)$$

$$\tau_{flo} = \frac{1}{k_1 + k_2 + k_3}, \quad \tau_{fos} = \frac{1}{k_4 + k_5} \quad \text{şeklinde tanımlanan floresans ve}$$

fosforesans yaşam sürelerini kullanarak yukarıdaki denklemler çözülürse

$$k_1 = \frac{\phi_{flo}}{\tau_{flo}} \quad (3.3.4)$$

$$k_2 = (1 - \phi_{flo} - \phi_T) \frac{1}{\tau_{flo}} \quad (3.3.5)$$

$$k_3 = \frac{\phi_T}{\tau_{flo}} \quad (3.3.6)$$

$$k_4 = \frac{\phi_{fos}}{\phi_T \tau_{fos}} \quad (3.3.7)$$

$$k_s = \left(1 - \frac{\phi_{fos}}{\phi_T}\right) \frac{1}{\tau_{fos}} \quad (3.3.8)$$

ifadeleri elde edilir. Bu ifadelerdeki ϕ_{flo} , ϕ_{fos} , ϕ_T , τ_{flo} ve τ_{fos} deneysel yöntemlerle ölçülebilmektedir.

3.4. İç Dönüşüm (Internal Conversion)

İç dönüşüm; aynı spin yönelimine sahip farklı iki elektronik seviye arasındaki ışımasız geçiş olarak tanımlanmaktadır. Yani bu işlem sonucunda molekül s_i seviyesinden s_1 'e, T_1 seviyesinden s_0 'a v.b ışıma yapmadan geçer. s_2 den s_1 in saf elektronik enerji seviyesine ışımasız geçişi iki şamada olur. Önce enerjileri neredeyse eşit olan s_2 düzeyinin potansiyel enerji hiperyüzeyi üzerindeki bir noktadan s_1 düzeyinin potansiyel enerji hiperyüzeyi üzerindeki bir noktaya enerji transferi olmalı. Daha sonra s_1 potansiyel enerji yüzeyinin, bu eş enerjili noktasının dikkate değer miktarda titreşim enerjisi fazlalığı olmalı ve fazlalık titreşimsel rahatlama olarak adlandırılan bir işlemle kaybedilerek termal dengeye gelmiş durumda s_1 düzeyindeki molekül grupları elde edilmelidir. Termal denge ile molekülün s_1 hiperyüzeyinin minimumu kastedilmektedir.

Titreşimsel rahatlama moleküllerarası bir davranıştır. Çünkü enerji, sonuç olarak moleküllerin içinde bulunduğu kaba, atmosfere yani özetle içinde bulunduğu ortama transfer edilmektedir. İç dönüşüm olayının molekülün kendisiyle ilgili bir işlem olduğu düşünülmektedir. Fakat iç dönüşüm aynı zamanda moleküller arası etkileşimlerden etkilenmektedir.

3.5. Çapraz Geçiş (Intersystem Crossing)

Intersystem crossing ile singlet manifoldtaki bir elektronik düzeyden triplet durumdaki bir elektronik düzeye (veya bunun tersi) ışımasız geçiş kastedilmektedir. İç dönüşüm ile intersystem crossing arasında tek farklılık bu iki quazi-dejenere potansiyel enerji hiperyüzeyleri arasındaki çapraz geçiş olayının şekline dayanır.

Yani intersystem crossing olayında, spin yönelimleri farklı durumlar arasındaki geçiş sözkonusu olduğundan, spinleri ters yönelimli olan durumdan aynı spin yönelimine sahip duruma geçme zorunluluğu vardır. $s_1 \rightarrow T_1$ ve $T_1 \rightarrow s_0$ geçiş olasılıklarının birbirinden oldukça farklı olduğu, yani $k(s_1 \rightarrow T_1) / k(T_1 \rightarrow s_0)$ oranı bazı moleküller için 10^9 mertebesinde büyük bir sayı olabileceği bulunmuştur [7].

Spin yasaklaması singlet ve triplet durumlar arasındaki geçişi yavaşlatmaktadır. Genellikle spin yöneliminde değişikliğin gerekliliği intersystem crossing geçiş olasılıklarını $\sim 10^6$ kadar azalttığı kabul edilmektedir [8,9]. Bu ifade $k_{IC}(s_i \rightarrow s_j) / k_{ISC}(s_i \rightarrow T_j) \sim 10^6$ şeklinde bir eşitlikle gösterilebilir.

Yukarıda anlatıldığı gibi farklı spin yönelimine sahip durumlar arasındaki ışımalı veya ışımasız geçişler oldukça yasaklanmış durumdadır. Bu yasaklama, elektron spin hareketinin yarattığı manyetik dipol ile elektron orbital hareketinin yarattığı manyetik dipol arasındaki etkileşme ile hafifletilmektedir. Yani spin-orbital etkileşmesi ile bu yasak geçişler izinli geçiş durumuna gelmektedir.

3.6. Floresans

Floresans; aynı spin yönelimine sahip seviyeler arasındaki ışımalı geçiş olayıdır. Prensip olarak $s_j \rightarrow s_i$, $s_j \rightarrow s_0$ veya $T_j \rightarrow T_i$ geçişleri floresans olarak tanımlanmasına karşın pratikte gözlenen tek durum $s_1 \rightarrow s_0$ geçiştir (Azulene için, $s_2 \rightarrow s_0$). Floresansla ilgili olarak aşağıdaki basit kurallar geçerlidir.

- 1.) Floresans emisyon spektrumu uyarılma dalgaboyundan bağımsızdır.
- 2.) Floresans emisyon spektrumu $s_1 \leftarrow s_0$ absorpsiyon spektrumu ile yaklaşık ayna simetrisine sahiptir ve emisyon eksitasyona göre daha düşük enerjilere doğru kayar.

3.) Işımalı emisyon olasılığı, $k_F = \frac{1}{\tau^0}$ şeklinde tanımlanmaktadır. τ^0 , molekülün

doğal yaşam süresidir. Genel olarak $\Phi = \tau^0 / \tau$ ve $\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau^0} + \sum_i k_i$ bağıntıları

yazılabilir. Burada k_i her bir geçiş için hız sabitidir.

- 4.) Gaz fazda moleküller arası çarpışma süresi τ^0 ' a göre oldukça büyük olduğundan dinamik quenching (sönme) olayı sıvı fazdakine göre daha az olacaktır. Dolayısıyla floresans ışık şiddeti gaz fazda daha büyüktür.
- 5.) Dinamik quenching olayına duyarlı sistemler için düşük sıcaklık ve katı ortamlarda emisyon şiddeti daha büyük olur.
- 6.) Radyasyonsuz geçiş olasılığı, iki düzey arasındaki enerji farkı arttıkça azalır.
- 7.) İntramoleküler izotop etkisi: molekülü oluşturan çekirdeklerin proton sayısını arttırma radyasyonsuz geçiş olasılığını büyük oranda azaltmaktadır.
- 8.) Çevrenin etkisi: genel olarak;
 - a.) İntersystem crossing olasılığının artışıdaki ağır atom etkisi spin-orbital etkileşmesindeki artışa bağlı olarak yorumlanmaktadır[10].
 - b.) Katı ortamlarda ışımasız geçişler üzerine sıcaklık etkisi moleküler elektronik durumlar ve latis fononları arasındaki etkileşmelerin olduğu fikrini desteklemektedir[11].

3.7. Floresans Sönme (Quenching)

Aromatik moleküllerin floresans ve fosforesans şiddetleri hem ışımalı hem de ışımasız geçiş olaylarından etkilenmektedir[12]. Eğer oksijen-molekül etkileşmesinden dolayı oluşacak tedirgeme olasılığı ihmal edilirse, ışımalı geçiş olasılıklarının molekülün çevresinden hemen hemen bağımsız olduğu bulunmuştur. Molekülün kendi içindeki olaylara dayanan ışımasız geçişler üzerine çevresel etkilerin Born-Oppenheimer yaklaşımının geçerliliğini kaybetmesinden ileri geldiği düşünülmektedir [13]. Bu durumda çözücünün rolü enerji rezonans şartlarının sağlanması için gerekli olan, enerji düzeylerindeki yoğunlaşmaya katkıda bulunmaktır.

Birks ve arkadaşları farklı çözücülerdeki pyrene çözeltilerinin floresans karakteristiklerine çözücü viskozitesinin etkilerini inceleyerek, monomer iç sönüm (internal quenching) oranının çözücü kalitesinden etkilendiğini gözlediler [14]. Weber ve arkadaşları phenantrene blok polimerinde enerji tuzaklanmalarının kullanılan çözüçülere bağlı olduğunu söyleyerek, floresans kuantum verimindeki

azalmayı; çözücü yüzünden oluşan tuzaklanmış düzeylerin yol açtığı statik sönme ile açıklamaktadır[15].

Sıvı çözeltinin sıcaklığı arttıkça molekülün bulunduğu çevre değişir. Absorbsiyon spektrumundaki ve floresans verimindeki değişim çözücü viskozitesindeki değişim ile ilgilidir. Şişirilmiş PMMA lateks parçacıklarında uyarılmış naftalinin düşük frekanslı intramoleküler titreşimsel enerjileri üzerine viskozite etkisi incelenerek, bu titreşimsel enerji düzeyleri arasındaki farkların katı ortamlarda daha büyük olduğu, dolayısıyla katı ortamlarda ışımalı geçiş olasılığının sıvı ortamlara göre çok daha fazla olduğu bulunmuştur [16]. Floresans sönme; ışımalı geçiş olasılıklarını azaltan bütün iki moleküllü işlemlere verilen addır. İki temel kategoriye ayrılır .

- 1.) Söndürücü madde ve/veya aromatik moleküllerin kütle difüzyonuna dayanan "dinamik sönme".
- 2.) Kütle difüzyonunu içermeyen statik sönme.

Dinamik sönme (quenching), florofofor ve sönmeye sebep olan moleküller (quencher) arasındaki rastlantısal çarpışmalar sonucu oluşmaktadır. Statik sönme kompleks oluşumunun bir sonucu olarak ortaya çıkmaktadır. Dinamik sönme durumunda uyarılmış durum yaşam süresi boyunca söndürücü moleküllerin aromatik moleküle doğru (veya birbirlerine doğru) hareket etmektedir. Karşılaşma durumunda aromatik molekül foton yaymaksızın temel seviyeye döner. Statik sönme durumunda söndürücü molekül ve florofofor birleşerek bir kompleks oluşturur. Oluşan bu kompleks floresans özelliğe sahip değildir. Solvent viskozitesi arttıkça difüzyon yavaşlayacak ve sönme olayı azalacaktır. Eğer florofofor molekülün iç kısımlarında lokalize olursa, bu durumda ne dinamik ne de statik sönme oluşabilir. Bu prensipten yararlanarak polimer moleküllerinin teta sıcaklığının belirlenmesi konusunda çalışmalar yapılmaktadır[17].

Bilinen en iyi dinamik söndürücülerden biri oksijen molekülüdür. Bunun dışında ksenon, hidrojen peroksit, akrilamid, BrO_4 , I^- v.b. maddeler sayılabilir.

3.7.1. Dinamik Sönme (Quenching)

Çarpışmalar sonucu meydana gelen sönme Stern-Wolmer denklemi olarak bilinen

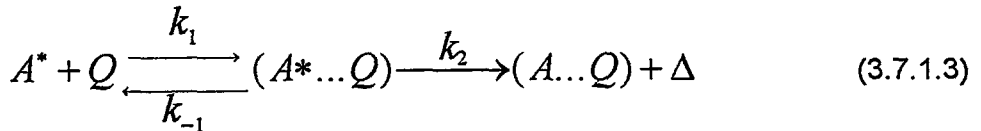
$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_q \tau_0 [Q] = 1 + K_D [Q] \quad (3.7.1.1)$$

bağıntısıyla verilmektedir. Burada I_0 ve I sırasıyla quencherlerin olmadığı ve olduğu durumdaki floresans şiddetleridir. k_q ; iki moleküllü quenching sabiti, τ_0 ; quencher olmadığı durumda floroforun yaşam süresi, $[Q]$; quencher konsantrasyonu, $K_D = k_q \tau_0$ ise Stern-Volmer sabitidir. Veya dinamik quenching için $\tau_0 = \Gamma^{-1}$, $\tau = [\Gamma + k_q [Q]]^{-1}$ bağıntıları kullanılarak

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} \quad (3.7.1.2)$$

bağıntısı elde edilebilir. Burada τ ; ortamda quencher olması durumundaki yaşam süresi ve Γ ; floresans geçiş hızıdır.

İzotropik bir faz içinde dinamik yada statik floresans sönme mekanizması genel olarak aşağıdaki gibidir.



Burada A^* ; uyarılmış durumdaki floroforu; $(A^* \dots Q)$; "karşılaşılan kompleks"i ve $(A \dots Q)$; fazla enerjisini ısı, Δ , olarak yayan "sonuç kompleks"i göstermektedir. k_1 ve k_{-1} sırasıyla karşılaşılan kompleksin oluşması ve bozulması için difüzyona

bağlı hız sabitleridir. İç quenching mekanizması farklı quencherler için farklıdır. Bazı floroforlar "elektron spin değiş-tokuş" yolu ile (oksijen) ,bazı floroforlar "elektron transferi" (bazı floroforlar elektron verici bazıları ise elektron alıcıdır), ağır atomlara veya halojenlere sahip quencherler "spin-orbital etkileşmesi" (intersystem crossing) ile quench olabilirler. Yada spektral overlap durumunda rezonans enerji transferi ile etkileşirler. Mesela oksijen quenching için Denklem (II-15) ile gösterilen reaksiyon için verim;

$$\gamma = \frac{k_2}{k_{-1} + k_2 + \tau_0^{-1} + k_1[Q]} \quad (3.7.1.4)$$

şeklinde, (3.7.1.1) denklemindeki k_q ; γk_0 şeklinde tanımlanmaktadır. Burada k_0 ; difüzyon kontrollü-bimoleküler hız sabitidir. k_0' ı difüzyon katsayısına bağlayan

$$\begin{aligned} k_0 &= 4\pi NRD / 1000 \\ &= \frac{4\pi N}{1000} (R_f + R_q)(D_f + D_q) \end{aligned} \quad (3.7.1.5)$$

Smoluchowski denklemi ve viskozite ile difüzyon katsayısı arasındaki ilişkiyi veren

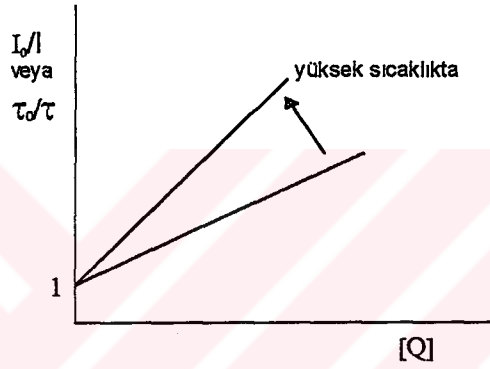
$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R} \quad (3.7.1.6)$$

Stokes-Einstein bağıntıları (3.7.1.1) denkleminde yerine yazılırsa

$$\frac{I_0}{I} = 1 + \gamma \frac{4}{6000} \frac{NR_0 kT}{\eta R} \quad (3.7.1.7)$$

bağıntısı elde edilir. (3.7.1.7) bağıntısından I nın sıcaklığa ve viskoziteye bağımlılığı açıkça görülmektedir. Yukarıdaki formüllerde R ve D ; sırasıyla yarıçap ve difüzyon katsayılarını, N ; Avogadro sayısını, T ; sıcaklığı ve η ; viskoziteyi göstermektedir. f ve q indisleri florofor ve quencheri ifade etmektedir. R_0 kritik etkileşme mesafesi olarak tanımlanmaktadır.

Yapılan deneylerde I_0/I veya τ_0/τ ' nun $[Q]$ ' ya göre grafiği Şekil 3.7.1.1 de olduğu gibidir.



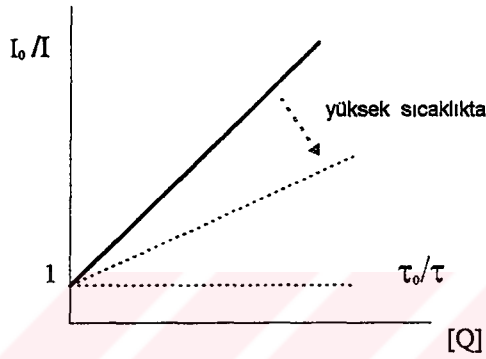
Şekil 3.7.1.1 Dinamik quenching olayında I_0/I (veya τ_0/τ) in $[Q]$ ya göre değişimi.

3.7.2. Statik Sönme (Quenching)

Florofor ve quencherler arasında floresans yaymayan bir kompleks oluşumu esasına dayanır. Bu kompleks oluşumu her iki molekülün temel seviyesinde de meydana gelebilir. Bu durumda uyarılan kompleks ışık yaymadan temel seviyeye geçer. Statik quenching için floresans şiddet bağıntısı;

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_s [Q] \quad (3.7.2.1)$$

şeklindedir. Bu ifadenin dinamik quenchingden farkı K_s sabiti ile ilgilidir (toplaşım sabiti). Dinamik ve statik sönüm olaylarını birbirinden ayırmak için yaşam süresi (lifetime) ölçümleri kullanılabilir. Statik quenching için $\frac{\tau_0}{\tau} = 1$ olmasına karşın dinamik quenching için $\frac{\tau_0}{\tau} = \frac{I_0}{I}$ dır. Statik quenchig için $\frac{I_0}{I}$ ın $[Q]$ ya göre grafiği Şekil 3.7.2.1 de gösterilmiştir.



Şekil 3.7.2.1 Dinamik quenching olayında I_0 / I nın $[Q]$ ya göre değişimi.

3.8. Sıcaklığın Lüminesans Şiddet Üzerine Etkisi

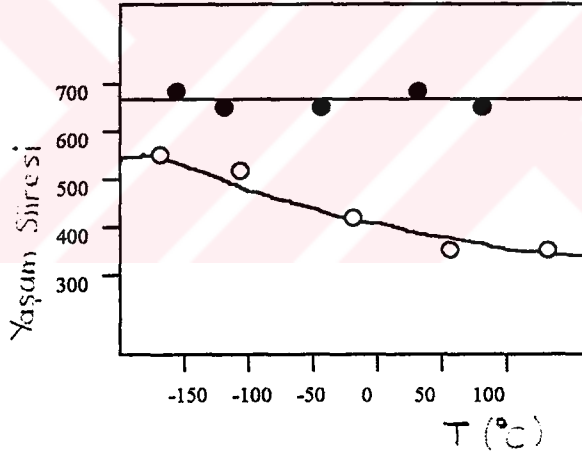
Floresans ve fosforesans konusunda yapılan çalışmaların çoğu sıvı çözeltiler ve 77°K deki saydam katı ortamlar üzerinde yoğunlaşmaktadır. Sıvı çözeltilerin sıcaklığı değiştikçe molekülün içinde bulunduğu ortam da değişir. Absorbsiyon spektrumundaki, floresans kuantum verimlerindeki ve yaşam sürelerindeki meydana gelen değişiklikler çözücü viskozitesindeki meydana gelen değişikliklerle ilgilidir. Molekülün çevreden bağımsız olarak kendine has özelliklerinin araştırılabilmesi için, molekülün sıcaklık değişiminden az etkilenen ortamlar içinde bulunması gerekir.

Poly(methyl methacrylate) (PMMA) sıcaklık değişiminden pek fazla etkilenmeyen ortamlara en iyi bir örnektir.

Sıcaklık değişiminin floresans ve fosforesans kuantum verimleri, yaşam süreleri üzerindeki etkisi konusunda yapılan çalışmalarda aromatik molekülün floresans ve fosforesans şiddetlerinin hem ışımalı hemde ışımasız geçişlerden etkilendiği ortaya çıkmaktadır[12].

Eğer oksijen molekülünden ileri gelebilecek tedirgeme ihmal edilirse, ışımalı geçişlerin kısmen sıcaklıktan ve ortandan bağımsız olduğu bulunmuştur.

Aromatik moleküllerde genel olarak sıcaklık arttıkça floresans yaşam süreleri azalmaktadır. Çoğu durumda ışımalı geçiş yaşam süreleri sıcaklıktan bağımsız olarak sabit kaldığından, floresans yaşam süresindeki azalma ışımasız enerji kaybı olasılığındaki artmaya karşılık gelecektir. Bu artış ya s_1 'den T_1 'e olan intersystem crossing geçişi ile ya da s_1 'den s_0 'a direkt geçiş ile olabilir. Bu davranış Şekil 3.8.1' de pyrene d_{10} için gösterilmiştir[1].



Şekil 3.8.1 PMMA içerisinde pyrene d_{10} için floresans yaşam süresinin (O) ve ışımalı geçiş yaşam süresinin (●) sıcaklıkla değişimi.

Aromatik moleküllerde meydana gelen şiddet azalması (quenching) olayı ya molekülün sadece kendisiyle ilgili (sıcaklık değişiminin molekülün titreşim enerji düzeyleri üzerine etkisi) yada çevresinde bulunan diğer moleküllerle olan etkileşmelerle ilgilidir. Sıcaklık artışına bağlı olarak difüzyonla ortaya çıkan quenching olayında singlet ve triplet durumların şiddeti yaşam süreleri ile orantılı

olarak azalacaktır. Fosforesans yaşam süresi (10^{-4} - 10^2 sn) floresans yaşam süresine ($\sim 10^{-8}$ sn) göre çok büyük olduğundan, floresans şiddetinde sıcaklığa bağlı olarak meydana gelen küçük bir azalma fosforesans şiddetinde çok daha büyük bir azalmaya karşılık gelecektir. Bu yüzden fosforesans genellikle ancak düşük sıcaklıklarda gözlenebilir (sıvı azot sıcaklığında, -196°C).

Floresans ve fosforesans yaşam sürelerinin sıcaklığa bağlılığı;

$$\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} = Ae^{-\Delta E/RT} \quad (3.8.1)$$

denklemi ile verilmektedir[12]. Burada τ ; T sıcaklığında ölçülen yaşam süresi ve τ_0 ; sıcaklıktan bağımsız yaşam süresi (genellikle -196°C de ölçülen yaşam süresi) dir. ΔE ; aktivasyon enerjisi, A ise titreşim seviyelerinin sönümü ile ilgili sabittir.

Özetle, floroforun içinde bulunduğu ortamın sıcaklık değişimlerine karşı duyarsız olduğunu kabul edersek, sıcaklık değişiminin aromatik moleküllerin titreşim enerjilerinin yoğunluğunu değiştirdiği, dolayısıyla molekülün ışımasız geçiş olasılığını değiştirdiğini görmekteyiz. Sıcaklığın artması molekülün elektronik enerji düzeylerine eşlik eden titreşim enerji düzeylerinin yoğunluğunu arttırmaktadır. Saf elektronik enerji düzeyleri sıcaklıktan bağımsız olduğundan yoğunluktaki bu artış titreşim enerji düzeyleri arasındaki enerji farkı (aktivasyon enerjisi) ΔE yi azaltmakta ve farklı düzeyler arasındaki konfigürasyonel etkileşmeler söz konusu olmaktadır. ΔE deki bu azalma ışımasız geçiş olasılığını arttırmakta, bu da emisyon şiddetindeki azalmaya karşılık gelmektedir.

BÖLÜM 4. YAPILAN DENEYLER

Bu çalışmada kararlı durum floresans tekniğini kullanarak, methyl methacrylate (MMA) ve ethylene glycol dimethacrylate (EGDM) in serbest-radikal çapraz bağlanma kopolimerizasyonundaki sol-gel geçişini araştırmayı planladık. MMA ve EGDM'nin radikal kopolimerizasyonu 75 °C 'de hem bulk şeklinde hem de toluen çözeltilerinde elde edildi. Başlatıcı olarak 2,2' azobisisobutyronitrile (AIBN) kullanıldı. Jelleşmeyi izlemek amacıyla floresans probe olarak pyrene methyl pivatele (PMP) kullanıldı. p_c nin altında MMA, lineer ve branş PMMA zincirleri uyarılmış PMP için bir enerji çukuru olarak davranmakta, fakat p_c ' nin üzerinde PMMA ağ yapısı ideal, değişmeyen bir ortam oluşturmaktadır. Doğal olarak bu deneylerden jel noktası civarında PMP' nin floresans şiddetinde çok hızlı bir artış beklenebilir.

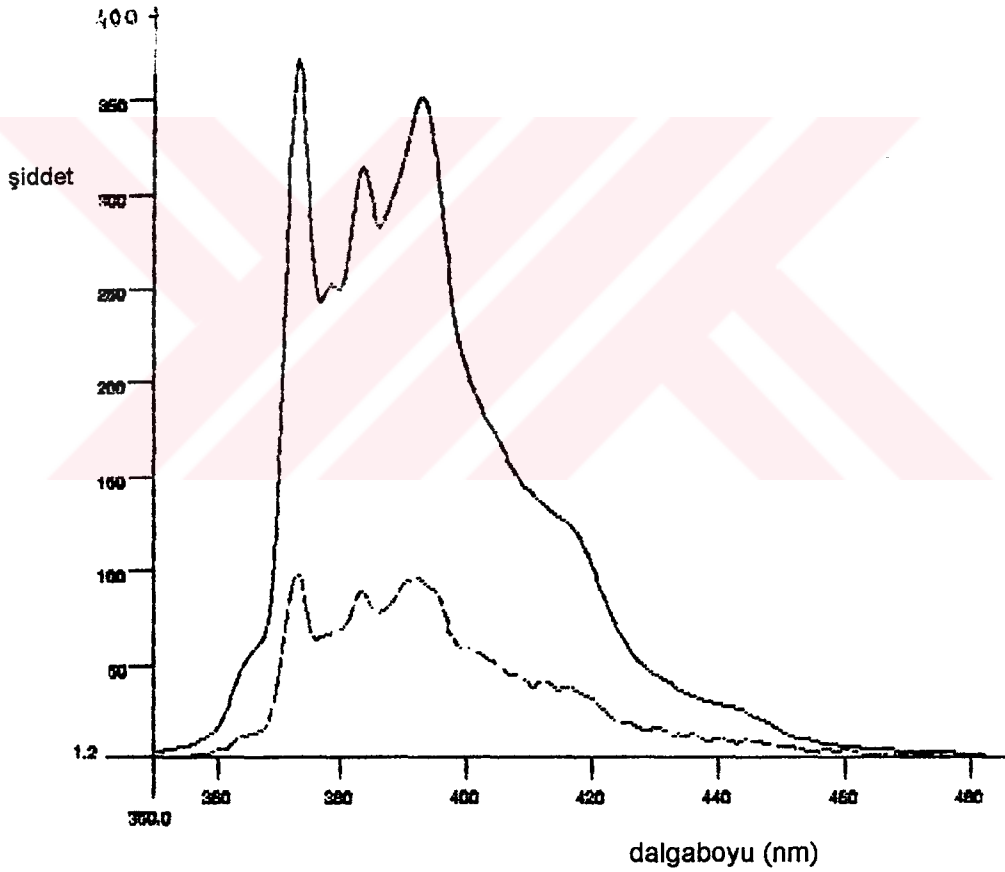
EGDM polimerik ağ yapıların sentezinde yaygın olarak kullanılan bir çapraz bağlayıcıdır [18]. Bizim kullandığımız MMA (Merck) ve EGDM %10 sulandırılmış KOH çözeltisi ile çalkalayıp su ile yıkayıp sodium sulfat üzerinde kurutularak yabancı maddelerden kurtarılmıştır. Daha sonra bakır klorit basıncı altında damıtılmışlardır. Başlatıcı, AIBN (Merck) metanolden iki kez yeniden kristalize edilmiştir. Polimerizasyon çözücüsü, toluen (Merck) sodyum üzerinde iki kez damıtılmıştır.

LS-50 Perkin Elmer Spektrometresi' ne ek olarak yaptığımız sıcaklık kontrol ünitesini de kullanarak kararlı durum floresans ölçümlerini gerçekleştirdik. Bütün ölçümler 90° pozisyonunda yapıldı ve yarık genişlikleri 2.5 nm de tutuldu.

Üç farklı deney seti oluşturuldu; birinci sette AIBN (0.26 % ağırlık) MMA içinde çözüldü. Sonra bu stok çözelti her bir deney setinde kullanılmak üzere bölündü. İç çapı 15 mm olan yuvarlak cam deney tüpleri içerisine aktarıldı. Dört farklı örnek

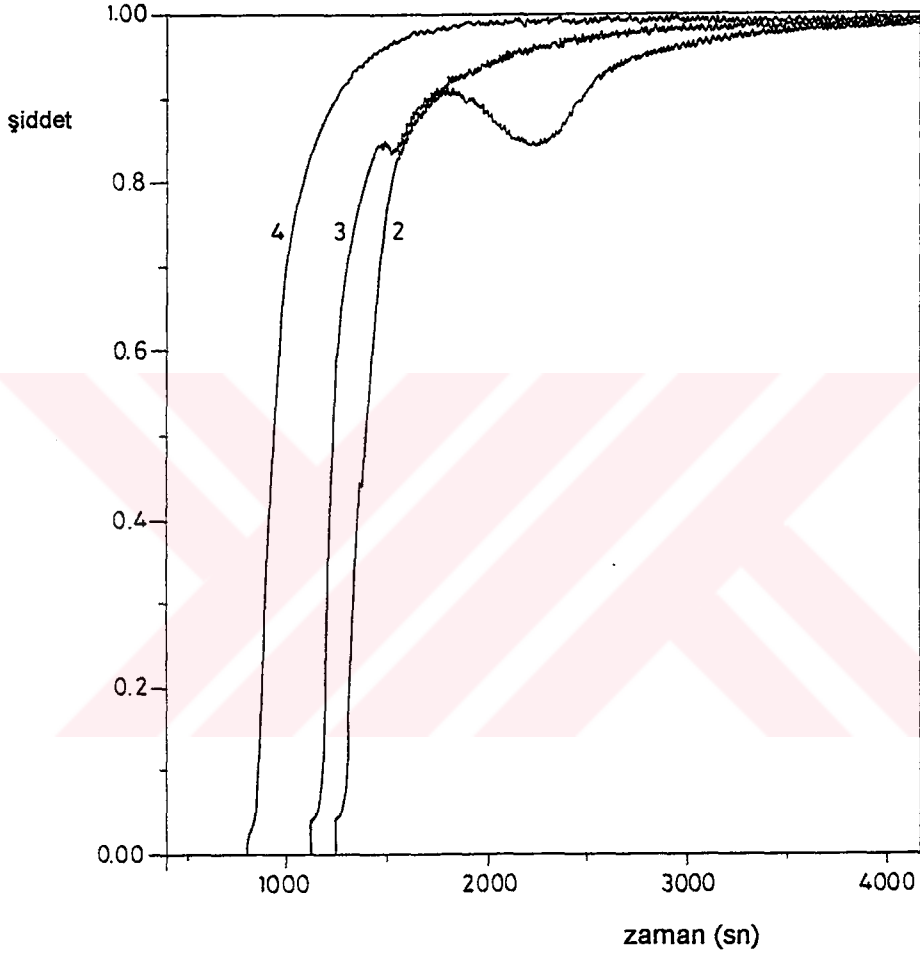
kutı polimerizasyonu için değişik EGDM miktarları ile hazırlandı. Örneklerin detayları Tablo 4.1 de listelenmektedir. Bütün örneklerin oksijeni 10 dakika süre ile kuru azot üflenmek sureti ile boşaltıldıktan sonra, MMA ve EGDM nin radikal kopolimerizasyonu spektrometrenin floresans aksesuarında $75 \pm 2^\circ\text{C}$ de gerçekleştirildi. PMP molekülünün uyarılma dalgaboyu 345 nm ve emisyon dalgaboyu 395 nm' ye ayarlanarak floresans emisyon şiddeti I ' nin değişimi spektrometrenin time-drive modunda gözlemlendi.

Şekil 4.1' de görüldüğü gibi PMP ' nin maksimum şiddetine karşılık gelen dalgaboyunda bir kayma gözlenmedi. Polimerizasyon süresince bütün örnekler saydamlıklarını korudular.



Şekil 4.1 Jelleşme öncesi ve jelleşme sonunda PMP nin floresans şiddetleri. Koyu çizgi ile çizilen grafik jelleşme sonrasındaki durumu göstermektedir. Jelleşme öncesini gösteren grafik 10 kat büyütülmüştür.

Polimerleşme süresince örneklerden saçılan ışık da gözlemlendi ve 345 nm şiddette dikkate değer bir miktarda farklılık gözlenmedi. Farklı miktarda EGDM içeren örneklerle ait, reaksiyon zamanına karşılık normalize edilmiş PMP şiddetleri Şekil 4.2 ' de gösterilmiştir. Şekil 4.2 ' deki eğriler tipik bir kritik olayı gösteren asimptotik davranışları karakterize etmektedir.



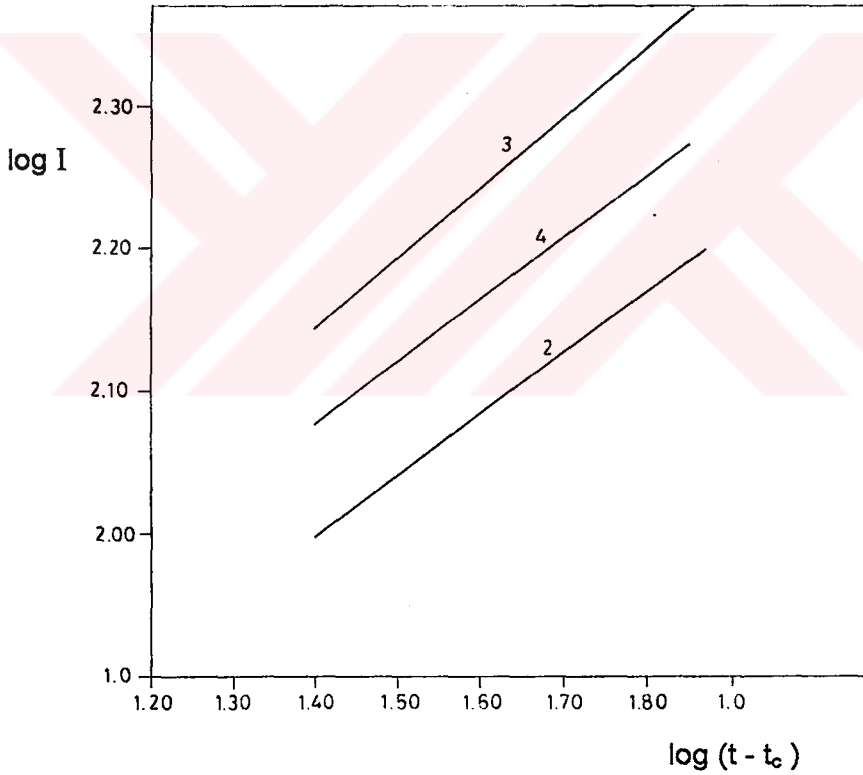
Şekil 4.2 Farklı miktarda EGDM içeren örnekler için MMA ve EGDM nin (çözücü katılmadan) jelleşme zamanı t' ye karşılık PMP nin floresans şiddeti. Datalar spektrometrenin time drive modunda elde edilmiştir. 2, 3 ve 4 sayıları Tablo 1 de birinci deney setindeki örnekleri göstermektedir.

Yukarıdaki sonuçları yorumlarken polimerizasyon için reaksiyon zamanı t' nin p olasılığı ile orantılı olduğunu, floresans şiddeti I' nin ise jelleşme oranı G' yi

karakterize ettiğini kabul ettik [19] . Bu durumda (2.2.2.6) denklemi ;

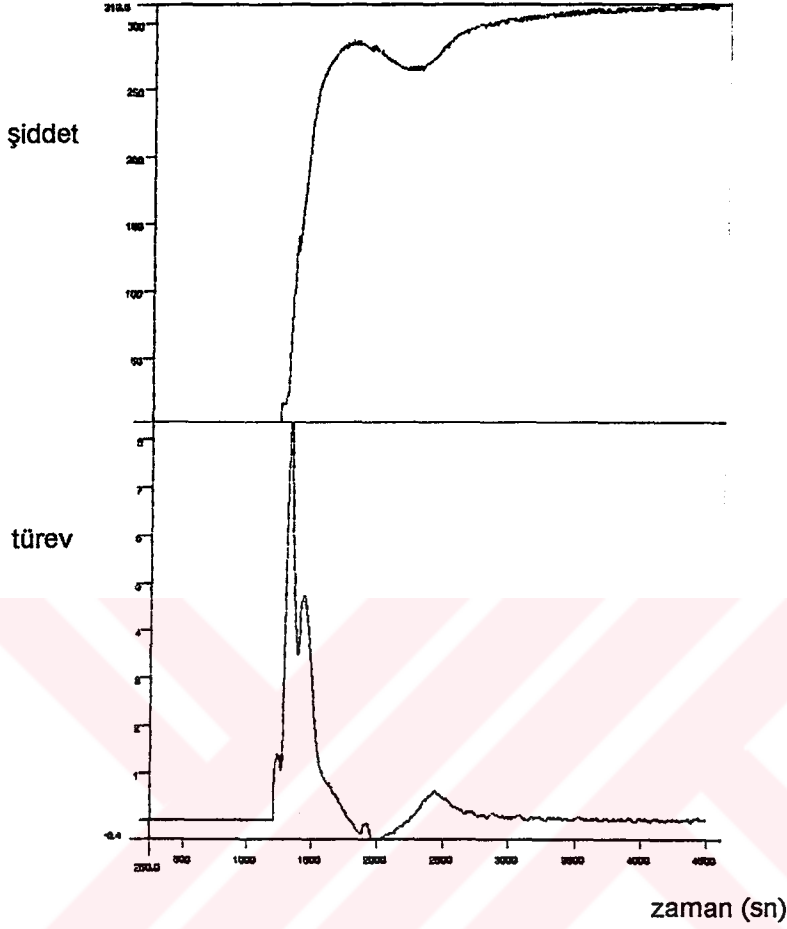
$$I = A (t - t_c)^\beta \quad (4.1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada kritik zaman t_c , jel noktası p_c ' ye karşılık gelmektedir ve A yeni kritik genliktir. t_c ' nin altında PMP molekülleri serbest olduğundan, etkileşerek sol molekülleri tarafından söndürülebilecek, sonuç olarak I küçülecektir. Ancak t_c ' nin üzerinde PMP moleküllerinin çoğu EGDM ağ yapısı içerisinde donmuş durumda olacağından I büyük olacaktır. Şekil 4.2' deki datalar için $\log I = \log A + \beta \log (t - t_c)$ grafiği Şekil 4.3 ' de gösterilmiştir.



Şekil 4.3 Şekil 4.2 de verilen datalar için, Denklem (4.1) in log - log grafiği. β değerlerini elde ederken en iyi fit aralığı olarak $0 < |1 - t / t_c| < 10^0$ bölgesi seçildi seçildi.

t_c değerleri Şekil 4.2 ' de gösterilen $t - I$ eğrilerinin dönüm noktası olarak seçilmiştir. Şekil 4.2 ' deki örneklerden biri için t_c ' nin nasıl seçildiği Şekil 4.4 ' de gösterilmiştir.



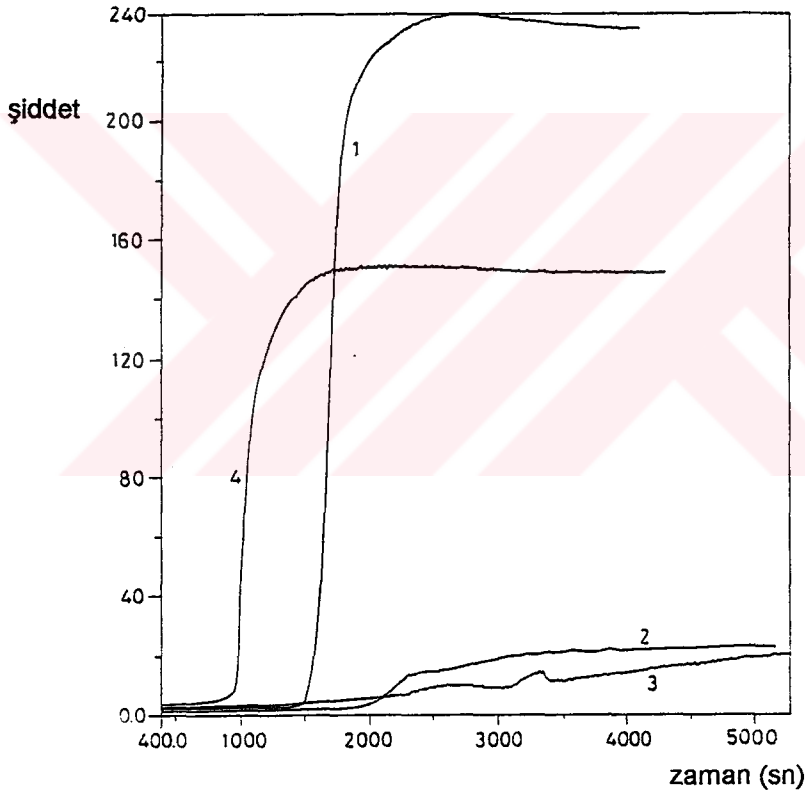
Şekil 4.4 Şekil 4.2 ' deki örneklerden biri için t_c ' nin nasıl seçildiği. Alttaki grafik; üstteki grafiğin türevi alınarak bulunmuştur.

Katı polimerizasyonu için belirlenen kritik β değerleri ve buna karşılık gelen t_c ve p_c değerleri Tablo1' de gösterilmiştir.

EGDM miktarı arttıkça t_c değerleri küçülmektedir. Ancak "bond percolasyon " teorisinden beklendiği gibi β değerleri EGDM miktarından bağımsız olarak 0.45 civarında değişmektedir. Ancak p_c değerleri teorisinin öngördüğünden (0.248) biraz daha büyük olarak bulunmaktadır.

İkinci deney setinde, daha önce hazırlanan stok çözelti kullanılarak değişik miktarda toluen içeren üç farklı örnek hazırlandı. Örneklerdeki toluen miktarı

Tablo 4.1 ' de gösterilmiştir. $75 \pm 2^\circ\text{C}$ ' de toluen içindeki çözelti polimerizasyonu süresince bu örneklerin floresans ölçümleri yapıldı. Örneklerdeki EGDM miktarı 0.01 (% hacim) olarak sabit tutuldu. PMP konsantrasyonu $4 \times 10^{-4} \text{ M}$ ve uyarılma dalga boyu yine 345 nm olarak seçildi. Bütün örnekler için elde edilen reaksiyon zamanı t ' ye karşı floresans şiddet I grafikleri Şekil 4.5 ' de gösterilmektedir. Asimptotik davranış sadece 0.25 (% hacim) toluen içeren örnekte gözlemlendi. Diğer iki örnek için jel oluşmadı. Belkide, bu yüksek çözücü miktarı içeren örneklerde (Tablo 4.1' de 2 ve 3 no ' lu örnek ve Şekil 4.5) toluen molekülleri EGDM' nin ağ yapı oluşturmasını engellemektedir.



Şekil 4.5 İçerisine toluen katıldığı durumda MMA ve EGDM nin jelleşmesi süresince PMP şiddetinin reaksiyon zamanı t ye göre değişimi. Datalar spektrometrenin time drive modunda elde edildi. 1, 2 ve 3 rakamları ikinci deney setinde kullanılan örnekleri, 4 rakamı ise (karşılaştırma amacıyla) üçüncü deney setinde kullanılan örneği göstermektedir

Tablo 4.1. Çözücü katılması durumunda ve çözücüsüz durumda MMA ve EGDM nin polimerleşmesi sırasında Denklem (4.1) kullanılarak deneysel yöntemle elde edilen β ve t_c (veye p_c) değerleri.

	Deney	Set 1 Bulk (çözücüsüz) polimerizasyonu			Set 2 Toluen içinde poli- merizasyon, EGDM; 0.010 vol%			Set 3 Toluen içinde poli- merizasyon tolune 0.25 vol%		
		β	t_c (sn)	p_c	β	t_c (sn)	p_c	β	t_c (sn)	p_c
	EGDM (vol%)									
1	0.0036	0.42	1629	-						
2	0.010	0.43	1315	0.29						
3	0.020	0.48	1189	0.29						
4	0.030	0.43	865	0.33						
	Toluene /MMA (vol%)									
1	0.25				0.48	1517	0.55			
2	0.5				-	-	-			
3	1.0				-	-	-			
4	-				-	-	-			
	EGDM (vol%)									
1	0.0079							0.44	1721	0.33
2	0.010							0.48	1517	0.55
3	0.016							0.46	961	0.33
4	0.024							0.49	890	0.44

β , t_c ve p_c dataların (4.1) denklemine fit edilmesiyle bulunmuştur. Sonuçlar Tablo 4.1 ' de gösterilmiştir.

Üçüncü ve son deney setinde, toluen miktarı 0.25 (% hacim) olarak sabit tutulup örnekler farklı EGDM miktarları içerecek şekilde hazırlanmıştır. 75 °C ' de reaksiyon zamanına karşılık PMP floresans şiddeti takip edilerek jelleşme gözlemlendi. EGDM miktarı arttıkça, t_c ' nin azalması çapraz bağlayıcı miktarının yüksek olması durumunda jelleşmenin daha erken olduğunu göstermektedir. Ayrıca, deneylerin karşılaştırılması göstermektedir ki belli bir çapraz bağlayıcı konsantrasyonunda seyreltme oranının artması ile jel oluşumu engellenmektedir.



BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında lüminesans teknik kullanılarak sol-gel faz geçişi noktasında kritik β ve p_c sırasıyla 0.45 ve 0.36 olarak bulunmuştur. Yapıığımız çalışma iki bakımdan büyük önem taşımaktadır. Birincisi jelleşme olayının aromatik moleküller aracılığı ile sürekli bir şekilde izlenebilmesidir. Bu açıdan, bu çalışmada yeni bir deneysel yöntem geliştirilmiş olup, teorik olarak hesaplanan ve ancak simulation yöntemiyle denenme imkanı olan kritik β ler için gerçek sistemler üzerinde deney yapma imkanı doğmuştur.

İkincisi ise kritik β nın deneysel olarak belirlenmesi ile percolation (sızma) teorisi ve klasik teorinin (Flory-Stockmayer) geçerliliği konusundaki tartışmalara yeni bir ışık tutulmuştur. Klasik teoride yapılan öngörmeler ve bazı ihmaller sonucunda sol-gel geçişleri için $\beta = 1$ olarak hesaplanmaktadır. Percolation teorisinin β için bulduğu sonuç 0.45 civarındadır. Geliştirdiğimiz deneyle de β nın 0.45 olarak bulunması percolation teorisini desteklemektedir.

Bu yöntemle polimerleşme ve çapraz bağlanma mekanizmasına ait kritik çapraz bağlanma konsantrasyonu, sıcaklığın polimerleşme üzerine etkisi, aktivasyon enerjisi ve bunun gibi birçok kritiğin hesaplanabileceği fikri ağırlık kazanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] P. J. FLORY, Chem. Revs., 39, 137 (1946).
- [2] D. STAUFFER, "Introduction to Percolation Theory" Mid - County Press, London SW15 2NW, (1985).
- [3] H. NAKANISHI, H. E. STANLEY, J. Phys. A14, 693 (1981) ; Phys. Rev. B22, 2466 (1980).
- [4] D. S. GAUNT, S. G. WHITTINGON, M. F. SYKES, J. Phys. A14, L247 (1981).
- [5] D. W. HEERMANN, D. STAUFFER, Z. Phys. B44, 339 (1981).
- [6] E. BROWN, J. W. ESSAM, C. M. PLACE, J. Phys. C8, 321 (1975) ; J. HASHEN , P. KLYMKO, R. KOPELMAN, J. Statist. Phys. 21, 583 (1979).
- [7] S. K. LOWER, M. F. A. EL-SAYED, Chem. Revs. 66, 199 (1966).
- [8] G. R. HUNT, E. F. McCOY and I. G. ROSS, Australian J. Chem., 15, 591 (1962).
- [9] M. KASHA, Discussion Faraday Soc., 9, 14 (1950).
- [10] M. R. WRIGHT, R. P. FROSC and G. W. ROBINSON, J. Chem. Phys. 33, 934 (1960).
- [11] R. E. KELLOG, R. SCHWENKER, J. Chem. Phys. 41, 2860 (1964).
- [12] L. J. KROPP and R. W. DAWSON, "Fluorescence and Phosphorescence of Aromatic Hydrocarbons in Polymethylmethacrylate" Molecular Luminescence on international Conference, Ed. E. C. Lim, New York, Benjamin (1969).
- [13] M. BIXON and J. JORTNER, J. Chem. Phys. 48, 715 (1968).
- [14] J. B. BIRKS, M. D. LUMB and I. H. MUNRO, Proc. Roy. Soc. A, 277, 289 (1964)
- [15] K. KAMIOKA, S. E. WEBER and Y. MORISHIMA, Macromolecules 21, 972 (1988).

- [16] Ö. PEKCAN (in press, J. App. Polym. Sci.).
- [17] Ö. PEKCAN, *Macromolecules*, 16, 1021 (1989).
- [18] O. OKAY and Ç. GÜRÜN, *J. Appl. Polym. Sci.* 46, 421 (1992).
- [19] Ö. PEKCAN, Y. YILMAZ and O. OKAY, *Chem. Phys. Letters* 229, 537-540 (1994).



ÖZGEÇMİŞ

1965 yılında Kars' da doğdu. Erzurum, Horasan Lise'sinden 1984'de mezun oldu. Aynı yıl İstanbul Teknik Üniversitesi Fizik Mühendisliği bölümüne girdi ve lisans eğitimini 1989 yılında tamamladı. İstanbul Teknik Üniversitesinde 1991 den beri araştırma görevlisi olarak çalışmalarını sürdürmektedir.

