

**T.C.**  
**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**LAZER İLE HAVADA OLUŞTURULAN  
PLAZMA İÇİNDEKİ BİLEŞENLERİN  
HIZLARININ BELİRLENMESİ**

**Demet ÇALIŞKAN**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Tezin Sunulduğu Tarih: 27/01/2014**

**Tez Danışmanı:**

**Yrd. Doç. Dr. Mustafa KURT**

**ÇANAKKALE**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

DEMET ÇALIŞKAN tarafından YRD. DOÇ. DR. MUSTAFA KURT yönetiminde hazırlanan “LAZER İLE HAVADA OLUŞTURULAN PLAZMA İÇİNDEKİ BİLEŞENLERİN HIZLARININ BELİRLENMESİ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Mustafa KURT

Danışman

Doç. Dr. Hüseyin ÇAVUŞ

Jüri Üyesi

Doç. Dr. İlhan HACIOĞLU

Jüri Üyesi

Sıra No :

Tez Savunma Tarihi: 27/01/2014

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı tarafından 00716.STZ-2010-2 no’lu projeden desteklenmiştir.

## İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

**Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.**

Demet ÇALIŞKAN

## TEŞEKKÜR

Tez çalıőmasının planlanmasında, araőtırılmasında, yürütülmesinde ve oluşumunda ilgi ve desteğini esirgemeyen, engin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, yönlendirme ve bilgilendirmeleriyle çalıőmamı bilimsel temeller ışığında őekillendiren saygı değer danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Mustafa KURT'a sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Çalışma süresince bana yardımcı olan yüksek lisans öğrencisi Sezgin ÇİLİNGİR'e teşekkür ederim.

Tez yazım aşamasında bana moral veren Arő. Gör. Melis İNALPULAT'a, Elif SAÇAN'a ve Ayla YAZGAN'a teşekkür ederim.

Hayatımın her evresinde bana destek olan değerli ailem; annem İsmihan ÇALIŞKAN'a, babam Osman ÇALIŞKAN'a sonsuz saygı ve őükranlarımı sunarım.

Demet ÇALIŞKAN

## SİMGELER VE KISALTMALAR

LIBS	Lazer Uyarımlı Plazma Spektroskopisi (Laser Induced Breakdown Spectroscopy)
LTE	Lokal Termodinamik Denge (Local Thermodynamic Equilibrium)
TRELBS	Zamana Bağımlı Lazer Uyarımlı Plazma Spektroskopisi (Time Resolved Laser Induced Breakdown Spectroscopy)
LSS	Lazer Kıvılcım Spektroskopisi (Laser Spark Spectroscopy)
AAS	Atomik Emilim Spektroskopisi (Atomic Absorption Spectroscopy)
AES	Atomik Yayılım Spektroskopisi (Atomic Emission Spectroscopy)
ICP	İndüklenecek Çiftlenmiş Plazma (Inductively Coupled Plasma)
AFS	Atomik Florasan Spektroskopisi (Atomic Fluorescence Spectroscopy)
NIST	Teknoloji ve Standartlar Ulusal Enstitüsü (National Institute of Standards and Technology)
He	Helyum
O	Oksijen
C	Karbon
N	Azot
c	Işık hızı
ns	Nanosaniye
m	Metre
s	Saniye
F	Kuvvet
P	Basınç
v	Hız
a	İvme

t	Zaman
A	Alan
atm	Atmosfer
nm	Nanometre
$\mu\text{m}$	Mikrometre
$N_A$	Avogadro sayısı
mm	Milimetre
$\mu\text{s}$	Mikrosaniye
mJ	Milijoule
m	Kütle
k	Boltzmann sabiti
W	Watt
J	Joule
$E_2$	Üst düzey enerji seviyesi
$E_1$	Alt düzey enerji seviyesi
$\omega_0$	Molekül frekansı
ppm	Milyonda bir
ppb	Milyarda bir
HZ	Hertz
$\sigma$	Standart sapma

## ÖZET

### LAZER İLE HAVADA OLUŞTURULAN PLAZMA İÇİNDEKİ BİLEŞENLERİN HIZLARININ BELİRLENMESİ

Demet ÇALIŞKAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Mustafa KURT

27/01/2014, 44

Çalışmada, LIBS (Lazer Uyarımlı Plazma Spektroskopi) yöntemi, yöntemin avantajları ve kullanım alanları anlatılmıştır. Deneysel düzenek ve spektral analizin temellerine değinilmiştir. Helyum gazı ve havada lazerle oluşturulmuş plazmanın spektral analizleri, Doppler genişlemesi bağlamında çalışılmıştır. Yapılan analizlerde LTE (lokal termodinamik denge) sınır şartları içerisindeki her bir molekülün hızları bulunmuş ve bu hızlardan plazma merkezindeki basınç değerleri hesaplanmıştır. Bulunan değerlerin literatüre ve teorik değerlerle uyumlu olduğu görülmüştür.

**Anahtar sözcükler:** LIBS (Lazer Uyarımlı Plazma Spektroskopisi), Spektroskopi, LTE (Lokal Termodinamik Denge).

## ABSTRACT

### VELOCITY DETERMINATION OF EACH COMPONENTS IN LASER INDUCED AIR PLASMA

Demet ÇALIŞKAN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Sciences and Engineering

Department of Physics Thesis of Master of Science

Supervisor: Yrd. Doç. Dr. Mustafa KURT

27/01/2014, 44

In this study, the method of LIBS (Laser Induced Plasma Spectroscopy), the advantages and the fields of usage are explained. Theory of spectral analysis and experimental setup of LIBS are also investigated. Spectral analysis of Helium gas and laser generated plasma in the air was studied in terms of Doppler broadening effects. In analysing processes, velocities of each molecule was found and the value of pressure in plasma centre was calculated by assuming LTE (Local Thermodynamic Equilibrium) boundary condition. It was seen that the value found in the experimental results are consistent with theoretical value and literature.

**Keywords:** LIBS (Laser Induced Plasma Spectroscopy), Spectroscopy, LTE (Local Thermodynamic Equilibrium).

<b>İÇERİK</b>	<b>Sayfa</b>
YÜKSEK LİSANS TEZ SINAVI SONUÇ FORMU.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR .....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET .....	vii
ABSTRACT .....	viii
<b>BÖLÜM 1 – GİRİŞ .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. Lazer Uyarımlı Plazma Spektroskopisi.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1.1. LIBS metodunun avantajları.....</b>	<b>1</b>
<b>1.1.2. LIBS'in genel uygulamaları.....</b>	<b>2</b>
<b>1.2. Plazmanın Genel Özellikleri.....</b>	<b>2</b>
<b>1.3. Lazerle Oluşturulan Plazma Ve Özellikleri.....</b>	<b>5</b>
<b>1.3.1. Genel özellikler.....</b>	<b>5</b>
<b>1.3.2. Plazmalarda atomik süreçler.....</b>	<b>5</b>
<b>1.3.3. Dağılım başlangıcı ve gelişimi.....</b>	<b>6</b>
<b>1.3.4. Plazmalarda denge ilişkileri.....</b>	<b>8</b>
<b>1.4. Doppler Genişlemesi.....</b>	<b>9</b>
<b>BÖLÜM 2 - ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....</b>	<b>16</b>
<b>2.1. Lazer Uyarımlı Plazma Spektroskopisindeki Gelişmeler.....</b>	<b>16</b>

<b>BÖLÜM 3 - MATERYAL ve YÖNTEM .....</b>	<b>20</b>
<b>3.1. Deneysel Sistem.....</b>	<b>20</b>
<b>3.1.1. Plazma oluşumu için ışık kaynağı.....</b>	<b>21</b>
<b>3.2. Bilgi Edinimi.....</b>	<b>22</b>
<b>BÖLÜM 4 - ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>24</b>
<b>4.1. Spektral Analiz .....</b>	<b>24</b>
<b>4.2. Spektral Çizgilerin Analiz Yöntemi .....</b>	<b>25</b>
<b>4.3. Analizler .....</b>	<b>26</b>
<b>BÖLÜM 5 - SONUÇ VE ÖNERİLER .....</b>	<b>40</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>41</b>
<b>Çizelgeler.....</b>	<b>I</b>
<b>Şekiller.....</b>	<b>II</b>
<b>Özgeçmiş.....</b>	<b>IV</b>

**BÖLÜM 1****GİRİŞ****1.1. Lazer Uyarımlı Plazma Spektroskopisi**

Lazer uyarımlı plazma spektroskopisi (LIBS), malzeme tayininin tespiti için kullanılan en pratik analizlerden biridir. Bu yöntemde yüksek güçlü lazer darbesi, katı, sıvı veya gaz halinde bulunan hedefe optik bileşenler kullanılarak keskin bir odak oluşturulacak şekilde gönderilir. Genellikle plazma üretimi için, 10 ns, 40 mJ enerjili, 10 GW/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğu yeterlidir. Yüksek sıcaklıklı ve yüksek elektron yoğunluklu bir plazma üretilir. Plazmadan yayılan ışının spektroskopik analizi daha sonra bileşenin geçici ve diğer özelliklerinin tespiti için gerçekleştirilir.

Bu teknik birçok kısaltma ile bilinir. LIBS dışında bunlardan birkaçı TRELİBS (zamana bağımlı lazer uyarımlı plazma spektroskopisi) ve LSS (lazer kıvılcım spektroskopisi) sayılabilir (Cadwell, 1986).

**1.1.1. LIBS metodunun avantajları**

Atomik emilim spektroskopisi (AAS), atomik yayılım spektroskopisi (AES) indüklenerek çiftlenmiş plazma (ICP) ve atomik floresan spektroskopisini (AFS) de kapsayan ‘atomik spektroskopi teknikleri’, temel bileşenleri saptamak için laboratuvarlarda uzun yıllardır geniş bir kullanım alanı bulmuşlardır (Browner ve ark., 1984; Radziemski, 1987; Olesik, 1991). LIBS tekniğini, atomik spektroskopi tekniklerinden daha başarılı ve daha kullanışlı hale getiren birçok önemli madde vardır (Cremers, 1987). Bu maddeleri şu şekilde sıralayabiliriz:

i) Kaynak parlaklığı çok yüksek olduğu için, uzaysal ve zamansal çözüm de çok yüksektir. Yani pompalanan enerjiye bağlı olarak tüm atomik türler bulunabilir.

ii) Örneğe fiziksel müdahale yoktur ve spektrumlar sadece atomik zenginliğe duyarlıdır. Diğer taraftan moleküler birleşimden bağımsız çünkü bazı moleküller bağlar kolayca kırılabilir.

iii) Örnek hazırlamak zorunlu değildir, sadece küçük miktarda örnek metodun uygulanmasında yeterlidir.

vi) Örnekle bir temas kurulmasına gerek yoktur. Örneğin bulunduğu fiziksel durumun da bir önemi yoktur.

v) Plazma üretimi basittir. Lazer darbesi tek bir seferde örneği hem buharlaştırıp hem

de uyarır. Bu durum yardımcı analiz ekipmanına ihtiyacımızın olmamasını sağlar. Bundan dolayı metot aynı zamanda ekonomiktir.

vi) Bir yayılım tekniği olarak, direk kıvılcım analizi kullandığından ( ekstra malzeme kullanmadığından) maliyeti arttırmadan aynı anda birden fazla elementin analizini yapabilir.

vii) Bu yöntem, uzun mesafelerde de uygulanabilir.

### **1.1.2. LIBS'in genel uygulamaları**

LIBS için örnek hazırlanmaması metodun kolayca uygulanmasını sağlıyor ve endüstriyel yüzeylerde gerçek zamanlı olarak metot uygulanabiliyor. Gerçek yaşamda LIBS'in başarıyla uygulandığı alanlar aşağıda sıralanmıştır (Radziemski, 1989):

- Toprak ve minerallerin hızlı analizi (jeoloji, madencilik, inşaat...)
- Gezegen araştırmaları (elementlerin yapısını anlamak için...)
- Çevre izleme (hava-su kalitesinin analizi, gaz yayılım çıkışlarının kontrolü...)
- Biyolojik örnekler (metal zehirlenmeler, kanser dokusu tanısı, bakteri türü algılama, virüsler, DNA analizi yapmak...)
- Ordu ve savunma (biyolojik silahların, patlamaların tespiti...)
- Yanma uygulamaları (yanma ürünleri, fırın gazları kontrolü...)
- Metal endüstrisi (çelik şeritlerin kalite kontrolü, alüminyum alaşımlar...)
- Nükleer endüstrisi (radyoaktif atıkların yok edilmesi...)

## **1.2.Lazer İle Oluşturulan Plazma**

### **1.2.1. Plazmanın genel özellikleri**

Maddeler, fiziksel çevre tarafından kontrol edilen birkaç kararlı biçimde var olabilmektedir. Bu kararlı durumların, genellikle katı, sıvı ve gaz şeklinde sınıflandırılmaktadır. Bu üç durumun yanı sıra maddenin gaz halinden sonra yüksek sıcaklıklar verilerek elde edilen bir durumu da vardır. Bu durum da plazma durumu olarak adlandırılır. Plazma, düşük yoğunluğa sahip yüklü parçacıkların (iyonlar ve elektronlar) bir araya gelmesi şeklinde tanımlanmaktadır.

Bu dört kararlı durum, sistemin enerji içeriğindeki değişim sayesinde birbirleri arasında geçiş yapabilmektedir. Bu tür değişimler, sıcaklıkta yaşanan bir değişim ile meydana gelmektedir. Plazma durumunun oluşması için, gazda bulunan iyon ve elektron sayısının sistemin davranışını kontrol edebilecek yeterli çoklukta olması gereklidir. Örneğin, gaz normalde yalıtkan bir durumdayken plazma serbest elektrik yükü sayesinde

elektriği iletmektedir.

Atomik spektroskopi, kökeni 19. yüzyılın ortalarına Bunsen ve Kirchoff'un çalışmalarına kadar uzanan en eski enstrümental element analiz ilkesidir. Bunsen ve Kirchoff'un çalışmaları, alevlerden yayılan optik radyasyonun nasıl alev gazlarındaki mevcut elementlerin bir özelliğinin olduğunu ya da yanan aleve çeşitli yollar ile nasıl yerleştiğini göstermiştir (Kirchoff, 1860).

Spektrumlardaki elemente özgü özelliklerin yoğunlukları yani atomik spektral çizgilerin, mevcut element türlerinin miktarına bağlı olarak değiştiği de çoktan tespit edilmiştir. Böylelikle, atomik emisyon spektrometresi ile yapılan hem niceliksel ve hem de niteliksel analizin temeli bulunmuştur. Bu keşifler, radyasyonun spektral olarak çözülmesini ve elementlerin çizgi spektrumlarının üretilmesini sağlayan prizmalar gibi yayılma ortamlarının mevcut olması sayesinde mümkün olmuştur.

Aynı dönemlerde, yayılan çizgi radyasyonuna benzer bir şekilde dalga boyu radyasyonun da belirli bir elementin soğuk buharı tarafından soğrulduğu bulunmuştur. Bu keşif, güneş radyasyonunun spektrumlarında çizgi şeklinde koyu renkte boşlukların oluştuğunu bulan Fraunhofer tarafından daha önceleri yapılan bir keşif ile aynı doğrultuda olmuştur. Bu boşlukların, güneşin etrafındaki daha serin bölgelerdeki türlerin radyasyonu soğurmasıyla etmesiyle oluştuğu düşünülmüştür. Bu gözlemler, bugün de kullanılan atomik soğurma spektrometresinin temeli oluşturmaktadır. Alevin, sıvıların tespit edilmesinde uygun kaynaklar olduğu kanıtlanmıştı ve Bunsen ve Kirchoff'un çalışmasında da bir alev içerisine yerleştirildiğinde hâlâ bir emisyon veya emilim sinyali üretebilecek en küçük elemental miktarlar ile ilgili tahminler çoktan yapılmaktaydı. Buradan görüleceği üzere, atomik spektroskopi ile iz analizi için bir temel olabilecek en az miktarda elementlerin tespit edilmesi arasında bir bağlantı zaten oluşmuştu.

Endüstriyel gelişmeler, katılarda uygulanabilecek doğrudan kimyasal analiz ihtiyacını beraberinde getirmiştir. Bu gelişmeler, yığın malzemelerin üretimi için büyük ölçekli işlemlere tabi tutulan ve aşırı katı teknik özelliklere uyumlu yüksek değerli ürünlerin imalatının kaynağı olan ham maddelerin kullanıldığı üretim süreçlerindeki bir gelişmeden kaynaklanmıştır.

Uygun ham madde arayışı, sonrasında büyük ölçüde gelişen madenciliğin temeli olmuştur. Soy metaller gibi sık sık düşük yoğunlaşma seviyelerine kadar düşen pek çok elementin büyük miktarlardaki örneklemelerini incelemek için zorunlu hale gelen analizler kullanılarak jeolojik araştırmalar yapılmıştır.

Ekonomik çıkarımlar yüzünden analiz sonucunda ortaya çıkan bu bilginin sıklıkla ve

hızlı bir şekilde elde edilmesi gerekmiştir. Bu ihtiyaç da katıların doğrudan analizi için çoklu element yöntemi olarak adlandırılan yöntemi gerekli kılmıştır. Ham yığın maddeleri tanımlamak bir ihtiyaç haline gelmiş ve süreç kontrollü sanayi üretimine olan ihtiyaç da yeni taleplere neden olmuştur.

2. Dünya Savaşı'ndan sonra, malzeme analizi için pratik ve güvenilir ihtiyaçlar atomik spektroskopi kullanımını öne çıkarmıştır, ayrıca ihtiyaçların giderilmesinde uygun olan elektrik deşarjlarına ilişkin kazanılan bilgiler ve gelişmeler de atomik spektrometre yönteminin ilerlemesini teşvik etmiştir.

Aslında, arklar ve kıvılcımların analit aşındırma ve uyarılmaya yardımcı olacağı kısa bir süre sonra gösterilecekti. Böylelikle, kıvılcım yayılım spektrometresi, metal örneklerin doğrudan analizi için belirleyici bir teknik haline gelirken ark toz haline getirilmiş örneklerin yarı nicel analizi için standart bir araç olmuştur.

Atom fiziğinin de açıkladığı üzere diğer düşük basınçlı deşarjların, güçlü radyasyon kaynakları olduğu öğrenilmiş ve benzer gelişmeler güvenilir lazer kaynakları kullanılabilir hale geldiğinde de gözlenebilmiştir. Bunların her ikisinin de özellikle malzeme karakterizasyonu için ayrıcalıklı avantajlar sunduğu görülmüştür.

Çevre dostu üretim yöntemlerine olan ihtiyaç, süreç kontrolünde yeni zorluklara neden olmuş ve elementler ile kendi türlerindeki katı, sıvı ve gaz örneklerinin güvenilir bir şekilde belirlenmesine ilişkin olan atomik spektrometrik yöntemlerin gelişimini teşvik etmiştir. Alevlerin kısıtlayıcı sıcaklıklarından kaynaklanan sınırlamalar, atomik yayılım spektrometresi için yüksek sıcaklıkta plazma kaynaklarının gelişimine yol açmıştır. Böylece, yüksek frekanslı indüktif olarak çiftleşmiş plazma ve mikrodalga plazmalarının başarılı gelişiminin sonucunda, günümüzde bu kaynaklar neredeyse başlıca tüm analitik laboratuvarlardaki rutin çalışmalarda kullanılmaktadır. Bundan dolayı, atomik yayılım spektrometresi, sıvı ve katıların çoklu element analizlerinin yanı sıra gaz akışlarının belirlenmesinde kullanılan başarılı bir yöntem haline gelmiştir. Bunun nedeni hem mevcut kaynakların çeşitliliği hem de spektrometre tasarımının gelişmesidir. Bu gelişim önce spektroskop ile başlamış, daha sonra fotoğraf algılamalı spektrograflar gelmiş ve dizi detektörlerinin ortaya çıkmasıyla fotoelektrik çok kanallı spektrometreler ve esnek sıralı spektrometrelerden beri yakın zamanlardaki en güçlü gelişme gerçekleşmiştir.

Lazerlerin atomik soğurma çalışmalarını canlandıracağı ve aşırı bir iz analizi yöntemi olarak atomik ışın spektroskopisini esnek bir hale getireceği ön görülmektedir. Lazerler, iyonizasyon spektrometresi gibi yeni çeşit optik atomik spektrometrelerin oluşumuna da neden olmaktadır.

### **1.3. Lazerle Oluşturulan Plazma ve Özellikleri**

#### **1.3.1. Genel özellikler**

Yüksek güçte bir lazer ışık çıkışı bir gaz üzerine odaklandığı ve odak bölgedeki yoğunluk kritik bir eşik değerine ulaştığında, plazma oluşumu gözlenmektedir. Başlangıçta elektriksel olarak nötr ve optik olarak saydam olan gaz, aniden iyonlaşmakta ve opak hale gelmektedir. Aşırı parlak bir görünüme sahip olan ilgili plazma, çok keskin bir sese sahip mavimsi beyaz bir kıvılcım görünümündedir.

Plazma, katı, sıvı ve gaz durumlarından ayrı olarak maddenin dördüncü durumu olarak bilinmektedir. Her ne kadar yakın çevremizde, plazmanın oluşumu çok nadir görülse de plazmanın yıldız, yıldızlararası veya galaksiler arası malzeme olup olmadığına bakılmaksızın evrendeki tüm maddelerin kozmolojik ölçüde yaklaşık %99'unu oluşturduğu düşünülmektedir. Bu yüzden plazma, fizikçiler ve kimyagerlerin araştırma faaliyetleri gerçekleştirdikleri önemli bir doğa bilim alanı olarak karşımıza çıkmaktadır.

Plazma basitçe kısmi ya da tam bir iyonizasyon gösteren maddenin bir halidir. Laboratuvarında tamamen iyonlaşmış plazmanın durumunu muhafaza etmesi zordur. Kısmi olarak iyonlaşmış plazmalar, esnek ve esnek olmayan çarpışmalar, atom ve moleküllerin eksitasyonu (uyarılma) ve deeksitasyonu gibi ek süreçler yoluyla temel fiziksel plazma etkilerini belirsizleştirmektedirler. Nötr maddeden plazmaya geçiş, çeşitli yollarda olabilmektedir fakat bu geçiş genellikle iyon ve elektron birliğini elde etmek için uygun bir kaynaktan alınan enerji emilimi ile gerçekleşmektedir. Bu süreçte, sistemin tüm nötrlüğü koruduğu yani kuazi-nötralite kabul edilmektedir;

$$n_e = \sum_z n_z z \quad (1.1)$$

ifadesi biçimindedir.  $n_e$  elektron yoğunluğu,  $n_z$  ise  $z$  yük sayısı iyonlarının yoğunluğu göstermektedir.

#### **1.3.2. Plazmada atomik süreçler**

Bir plazmanın emisyon spektrumu, pek çok sürecin ortak etkisi göz önüne alınarak tespit edilmektedir. Çarpışma ile uyarılma, ışınımsal uyarılma, deeksitasyon, iyonizasyon ve tekrar birleşme, birçok enerji düzeyi ile çeşitli iyonizasyon aşamalarını geçirerek meydana gelmektedir. Denge ilkesine göre her atomik süreç, bir termodinamik dengedeki sistemde içindeki ters süreçleri karşılar. Tüm bu atomik süreçlerin oranlarına ilişkin bilgi, prensipte yayının spektrumunu ön görmemize olanak sağlamaktadır. Plazmada oluşan temel atomik süreçlerin bazıları aşağıda kısaca açıklanmıştır:

Çarpışma ile uyarma: Atomik sistemde kinetik enerjinin uyarma enerjisine dönüşmesine neden olan bir elektron ile bir yüksüz parçacık ya da iyon arasındaki çarpışmadır. Ters süreçte, çarpışma ile deeksitasyon enerjisi çarpışma yoluyla kinetik enerjiye dönüştürülmektedir.

Çarpışma ile iyonlaşma: Bir elektron, bir atom ya da molekülden diğer bir elektronu çıkarmak için yeterli kinetik enerjiye sahip olduğu zaman oluşmaktadır. Çarpışma ile birleşme ise iki elektron bir iyon ile çarpıştığında ve bir elektron, sistemin kinetik enerjisinde meydana gelen bir kazanç ile tekrar birleştiğinde oluşmaktadır.

Foto uyarım: Atomik sistemin daha yüksek bir duruma yükseltilmesi sonucunda oluşan bir foton emilimine karşılık gelmektedir. Foto deeksitasyon ise tam bir ters emisyon sürecidir.

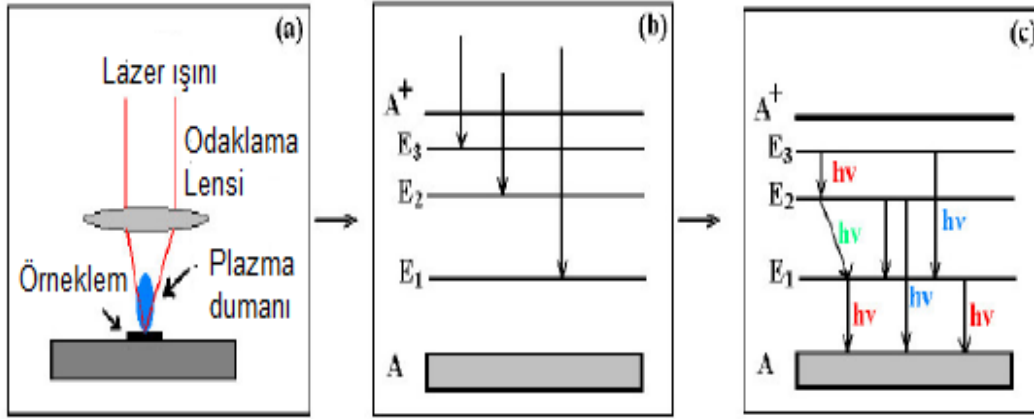
Foto iyonizasyon: Uyarıcı foton bir elektronu atomik bir sistemden çıkaracak yeterli enerjiye sahip olduğunda ve böylelikle elektronu yüksek bir iyonizasyon durumunda bıraktığında oluşmaktadır. Fotobirleşimi ise elektronun bir iyonla bir fotonun emisyonu yolu ile birleşmesidir.

Bremsstrahlung foton ışınımı: İki yüklü parçacığın sürekli sistem ortamında kabul edilebilmeleri için bir elektron ile (ze) yüklü bir iyon arasındaki oluşan çarpışma sürecidir. Serbest geçiş olarak adlandırılan bu süreç ile ilişkilendirilmiş olan spektrum devamlılık göstermektedir. Ters süreçte, Bremsstrahlung foton ışınımında bir foton iyon-elektron sistemine tarafından emilmekte ve elektron, sürekli ortamdaki daha düşük bir seviyeden daha yüksek bir seviyeye yükseltilmektedir.

Aslında, gelen fotonun enerjisi, serbest elektronunun kinetik enerjisine dönüştürülmektedir. Hem Bremsstrahlung foton ışınımı hem de ters Bremsstrahlung foton ışınımı, lazer ile oluşturulan plazmada çok önemli bir yere sahiptir.

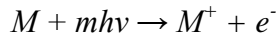
### **1.3.3. Dağılım başlangıcı ve gelişimi**

Plazma dağılımı zamana bağlı olarak incelendiğinde; başlangıç, büyüme ve bozunma aşamalarına ayrılabilir. Lazer darbeleri ns süreli ve mJ'dan onlarca jullara kadar olan enerji aralığında (odaklanmamış güç yoğunluğu:  $10^7$ - $10^9$  W/cm<sup>2</sup>), başlangıç birkaç ns sürerken gelişim lazer darbesinin süresi boyunca devam etmektedir. Bozunma ise  $\mu$ s'ler boyunca sürmektedir.



Şekil 1.1. Bir LIBS sürecinin zamanlaması: (a) Plazma ateşlenmesi (b) Bremsstrahlung foton ışınlanması ve serbest-bağlı geçişlerden kaynaklı geniş bant emisyonu (c) Bağlı-bağlı geçişlerden kaynaklı çizgi emisyonu.

Bir lazer darbesi ile gaz dağılımına yol açan başlıca iki süreç vardır. Bu süreçlerden birincisi çoklu foton iyonizasyon (MPI- Multi Photon Ionization) işlemidir ve bu işlem sadece kısa dalga boylarında ( $< 1 \mu\text{m}$ ) ve düşük gaz basınçlarında önemlidir. MPI, bu reaksiyon ile tanımlanmaktadır;

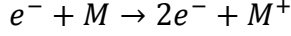


Bu süreç, bir atom ya da molekülün kendi iyonizasyonuna yol açacak yeterli sayıdaki fotonun eş zamanlı emilimine kapsamaktadır. Kuvvetli oluşturmak için kullanılan lazerden gelen tek bir fotonun enerjisi genellikle bir atomu iyonlaştırmak için gerekli olan enerjiden çok daha azdır. Örneğin, pek çok gazın iyonizasyon potansiyeli  $10 \text{ eV}$ 'den daha büyük iken bir Ruby ve Nd:YAG lazerlerinden gelen fotonların enerjisi sırasıyla  $1.79$  ve  $1.17 \text{ eV}$ 'dir. Nitekim odaklı lazer darbelerin yüksek güç yoğunluğu ( $\text{MW}/\text{cm}^2$ ) ve büyük foton akı ( $\text{fotonlar}/\text{cm}^2$ ) nedeniyle, lazer darbesi sırasında pek çok lazer fotonunun emilimi yoluyla iyonizasyon oluşabilme ihtimali oldukça yüksektir.

Bu süreç aynı zamanda ilk elektronların oluşmasına da yardımcı olabilir. Organik buhar veya hatta toz parçacıkları gibi düşük iyonizasyon potansiyeli olan herhangi bir safsızlık, MPI süreci tarafından gerçekleştirilen ilk elektronların üretimine büyük ölçüde katkı sağlamaktadır.

Dağılıma yol açan ikinci süreç ise uzun dalga boylarında ve orta ile yüksek basınçlarda bulunan çığ iyonizasyon veya art arda iyonizasyondur. Art arda iyonizasyon, elektronlar ve yüksüz parçacıkların çarpıştığında (ters Bremsstrahlung foton ışınımı)

elektronların lazer radyasyonunu soğurmasına karşılık gelmektedir. Eğer elektronlar yeterli enerji kazanırsa aşağıdaki tepkime yoluyla gaz veya katının iyonizasyonunu etkileyebilmektedir;



Normalde serbest elektronlar yüksüz atomlar ile çarpıştıkları zaman aralığında oluşan optik darbe elektrik alanları tarafından hızlandırılmaktadır. Çarpışmalar, izotropik elektron enerji dağıtımını üretme potansiyeline sahiptir. En sonunda, uygulanan elektrik alan yeterince yoğunsa ve yeterince uzun süre varlığını korursa elektron enerjisi, çarpışmalar ile bir atomu iyonize edecek yeterli bir büyüklüğe ulaşır. Bu süreç diğer elektrik alanlarından enerji kazanan serbest atomları oluşturup, daha da fazla iyonlaşmaya neden olmaktadır. Elektron çoğalma süreci, lazer darbeleri boyunca devam etmektedir ve gazın belirgin bir iyonizasyonu ve dağılımı ile sonuçlanmaktadır. Art arda iyonizasyon teorisinde, başlangıçtaki serbest elektronların önceden var olması gerekli bir koşul olduğu için, bu elektronların diğer süreçlerin yanı sıra çoklu foton iyonizasyonu ile sağlandığı kabul edilmektedir.

#### **1.3.4. Plazmada denge ilişkileri**

Sabit sıcaklıklara sahip sınırlar ile bir boşluğun içine çevrelenmiş olan plazma veya gazın durumu, sıcaklık, elektron yoğunluğu ve mevcut elementlerin yoğunluğu gibi birkaç değişken ile tanımlanabilmektedir. Plazma tam termodinamik denge durumunda iken, bu değişkenler termodinamik değişkenlerdir.

Eğer boşluğa ait sınırlar kaldırılırsa, radyasyon ve ısı iletimi enerji kaybına neden olur. Sabit bir duruma ulaşmak için, plazmanın ısıtılması ve enerji kaybının telafi edilmesi gerekmektedir. Termodinamik denge durumunda olmayan bu tür gerçek bir plazmayı tanımlamak için sonsuz sayıda değişken tanımlanmalıdır. Laboratuvar veya astrofizik plazmaların neredeyse hiçbir şekilde tam termodinamik dengede olamayacağı açıktır. Buna rağmen denge ilişkileri bilgisi oldukça önemlidir.

Pek çok plazma, ideal dengeden çok da uzak olmayan bir durumdadır. Bu durum, yerel termodinamik denge (LTE-Local Thermodynamic Equilibrium) terimiyle ifade edilmektedir. Plazmadaki tek tek parçacıkların enerji durumları tam termodinamik dengedeki gibi dururken beraberindeki kara cisim ışınımı alanının tamamen ya da kısmen eksik veya azaltılmış olduğu belirtilmektedir.

Yeterince yüksek elektron yoğunluğuna sahip plazmada, uyarılmış durum kitlesini belirlemede, çarpışma süreçleri özellikle elektronların dâhil oldukları süreçler ışınım süreçlerinden daha önemlilerdir.

LTE modeli, çeşitli bağ durumlarındaki atom ve iyon kitlelerinin tamamen elektron çarpışmaları tarafından kontrol edildiğini ve bunların plazma durumunun çok hızlı değişmediğini öngören eş bölüşüm ilkesi ile tespit edilebileceğini varsaymaktadır.

Tam bir LTE elde etmek için gerekli olan elektron sayısal yoğunluğu, Griem modeli ile hesaplanmaktadır (Griem, 1963). Eğer tüm enerji ilgili hidrojenik iyonun veya hidrojenin iyonlaşma enerjisi olarak hesaplanırsa, elektron yoğunluğu aşağıdaki eşitlik ile verilebilmektedir;

$$n_e \geq 9.2 \times 10^{17} \left( \frac{kT}{E_H} \right)^{1/2} \left( \frac{E_2 - E_1}{E_H} \right)^3 [cm^{-3}] \quad (1.2)$$

$E_2$  ve  $E_1$ , sırasıyla üst ve alt düzey enerjilerdir ve  $E_H$  ise hidrojen veya hidrojenik iyonun iyonizasyon enerjisidir. Bu formül, seviyelerdeki enerji denge dağılımına ulaşmak için  $cm^3$  başına gereken en az  $n_e$  elektronlarına karşılık gelmektedir.

#### 1.4 Doppler Genişlemesi

Bazı özel teknikler kullanılmadan, Lorentz çizgi profilini (doğal çizgi kalınlığı- genişliği  $\delta v_n$  ile birlikte) gözlemlemek imkansızdır. Düşük basınçlı gazlardaki spektral çizgi genişliğini bulmanın en önemli tekniklerinden biri Doppler genişlemesidir. Doppler genişlemesi emilen ve yayılan moleküllerin ısısal hareketinden kaynaklanır.

Elimizde  $v = (v_x, v_y, v_z)$  hızıyla hareket eden bir molekül olsun. Buradaki hız, sabit duran bir gözlemciye göre olan hızdır.

Normalde molekülün merkezi frekansı  $\omega_0$  iken, Doppler genişlemesi ile birlikte;

$$\omega_a = \omega_0 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} \quad (1.3)$$

olmaktadır. Burada tanımlanan frekans gözlemciye göre olan frekanstır. Buradaki ' $\mathbf{k}$ ' gözlemciye göre molekülün pozisyonunu belirleyen dalga vektörüdür. Eğer molekül gözlemciye göre hareket ederse, emisyon frekansı  $\omega_e$  artar ( $\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} > 0$ ). Gözlemciden uzaklaşırsa ( $\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} < 0$ ).

Benzer şekilde absorpsiyon frekansını da bulabiliriz. EM ortamında  $v$  hızıyla hareket eden bir molekülün dalga denklemi  $E = E_0 \exp(i\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  şeklinde oluşur. Buradaki ' $-\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$ ' kaymayı (genişlemeyi) ifade etmektedir.

Hareket eden molekülün frekansı;

$$\omega' = \omega - \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} \quad (1.4)$$

gibidir ve emilim frekansı ise;

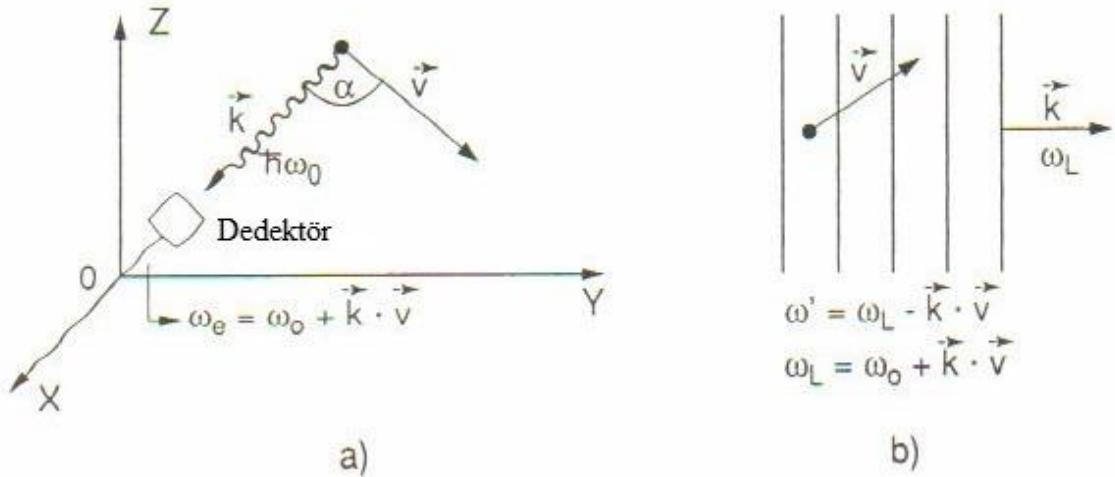
$$\omega_a = \omega_0 + \mathbf{k} \cdot \mathbf{v} \quad (1.5)$$

olarak ifade edilmektedir.

Yayılm durumunda olduğu gibi, emilim durumunda da  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} > 0$  ise emilim frekansı artar (Şekil 1.2 (b)). Bu durum, molekülün dalga yayılmasının zıttına hareket ederse  $\mathbf{k} \cdot \mathbf{v} < 0$  olur ki bu da  $\omega_a$ 'nın azalması demektir. Eğer hareket için  $\mathbf{k} = \{0,0,k_z\}$  ve  $|k| = 2\pi/\lambda$  vektörleri seçilirse;

$$\omega_a = \omega_0 (1 + v_z/c) \quad (1.6)$$

şeklinde yazılabilmektedir.



Şekil 1.2. (a) Monokromatik emisyon çizgisinin Doppler kayması, (b) Emilim çizgisi.

Isısal denge durumunda, gaz molekülleri Maxwell hız dağılımı kanununa uyarlar. T sıcaklığında,  $n_i(v_z)dv_z$  kadar molekül, birim hacimde  $E_i$  seviyesinde,  $v_z + dv_z$  hızları arasında;

$$n_i(v_z)dv_z = \frac{N_i}{v_p \sqrt{\pi}} e^{-(v_z/v_p)^2} dv_z \quad (1.7)$$

bağıntı vardır.  $E_i$  seviyesinde tüm moleküllerin sayısı  $N_i = \int n_i(v_z)dv_z$ , en olası hız  $v_p = (2kT/m)^{1/2}$ , m: kütle, k: Boltzmann sabitidir.

(1.6) denklemi ile (1.7) denklemindeki frekans kaymasını  $dv_z = (c/\omega_0)d\omega$  ile birleştirilirse,  $\omega_0$ 'dan  $\omega$  ile  $\omega + d\omega$  arasına kayan absorption frekansına sahip olan molekül sayısı;

$$n_i(\omega)d\omega = N_i \frac{c}{\omega_0 v_p \sqrt{\pi}} \exp \left[ - \left( \frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0 v_p} \right)^2 \right] d\omega \quad (1.8)$$

şeklinde ifade edilmektedir.  $d\omega$  aralığında yayılan ve emilen moleküllerin yoğunluğu  $n_i(\omega)d\omega$ , yayılma gücü  $P(\omega)d\omega$  doğru orantılıdır. Bu yüzden Doppler genişlemesi spektral çizgisi;

$$I(\omega) = I_0 \exp \left[ \left( \frac{c(\omega - \omega_0)}{\omega_0 v_p} \right)^2 \right] \quad (1.9)$$

olarak elde edilmektedir. Doppler aralığı da;

$$\delta\omega_D = 2\sqrt{\ln 2} \omega_0 v_p / c = \left( \frac{\omega_0}{c} \right) \sqrt{8kT \ln 2 / m} \quad (1.10)$$

ifadesi ile gösterilmektedir. (1.9) denklemi ve (1.10) denklemini birleştirince );

$$I(\omega) = I_0 = \exp \left( - \frac{(\omega - \omega_0)^2}{0.36 \delta\omega_D^2} \right) \quad (1.11)$$

şeklinde yazılmaktadır. Doppler aralığı  $\delta\omega_D$ , frekans  $\omega_0$  ile doğru orantılıdır. Aynı zamanda  $(T/m)^{1/2}$  ile de doğru orantılıdır.

En büyük Doppler aralığı yüksek sıcaklıktaki hidrojen atomu için oluşur ve Lyman  $\alpha$  çizgisi için büyük frekanslar oluşmaktadır.

(1.10) denkleminde Avogadro sayısı  $N_A$  ile yazılması daha uygundur. 1 molün kütlesi ise  $M = N_A m$  ile bulunur. Gaz sabiti ise  $R = N_A k$ 'dir. Sonuçları (1.10) denkleminde eklersek;

$$\delta\omega_D = (2\omega_0/c) \sqrt{2RT \ln 2 / M} \quad (1.10b)$$

veya

$$\delta\nu_D = 7.16 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{T/M} \quad (1.10c)$$

ifadesi ile Doppler aralığı elde edilmektedir. Görünür ve UV dalgaboylarında Doppler aralığı doğal çizgi genişliğini artırıyor. Lorentz profiline göre Gauss profili çok daha hızlı olan  $(\nu - \nu_0)$ 'ın büyük değerleri için  $I$ 'nın şiddeti sıfıra yakınıyor. Aşırı çizgilerin Lorentz profili ile ilgili bilgi elde etmemiz bu yüzden mümkündür. Bu durum Doppler aralığının oluşan çizgi genişliğinden büyük olması durumunda da geçerlidir.

Daha da detaya inerse, Doppler genişlemesini tamamen saf Gauss profiliyle tanımlayamayacağımızı görürüz. Bunun nedeni bütün moleküllerin  $\nu_z$  hızına ve  $\omega' = \omega_0(1 + \nu_z/c)$  frekansına sahip olmamalarından kaynaklanmaktadır.

Moleküler enerji seviyelerinin bir sınırı olmasından dolayı, moleküllerin frekans tepkisi Lorentz profiliyle tanımlanmaktadır;

$$L(\omega - \omega') = \frac{\gamma/2\pi}{(\omega - \omega')^2 + (\gamma/2)^2} \quad (1.12)$$

ifadesi ile gösterilmektedir.  $\omega'$ :merkezcil frekans,  $n(\omega')d\omega' = n(\nu_z)d\nu_z$  : birim hacimdeki molekül sayısı. Moleküller  $\nu_z$  ve  $\nu_z + d\nu_z$  aralığında hızla hareket ediyorlar. Buna göre moleküllerin  $E_i \rightarrow E_k$ 'ya geçerken ki  $I(\omega)$  ;

$$I(\omega) = I_0 \int n(\omega')L(\omega - \omega') d\omega' \quad (1.13)$$

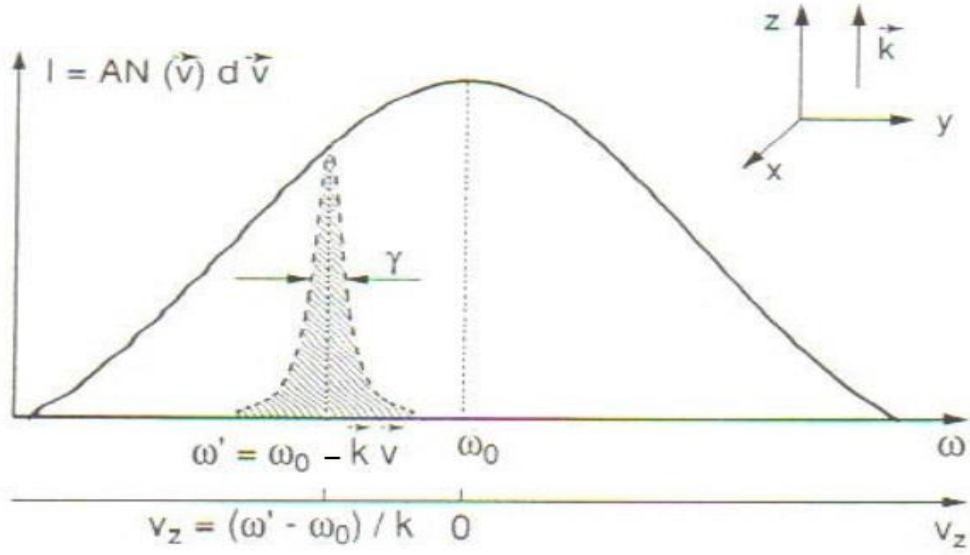
ve;

$$I(\omega) = c \int_0^\infty \frac{\exp\left\{-\left[\frac{c}{\nu_p}(\omega_0 - \omega')/\omega_0\right]^2\right\}}{(\omega - \omega')^2 + (\gamma/2)^2} d\omega' \quad (1.14)$$

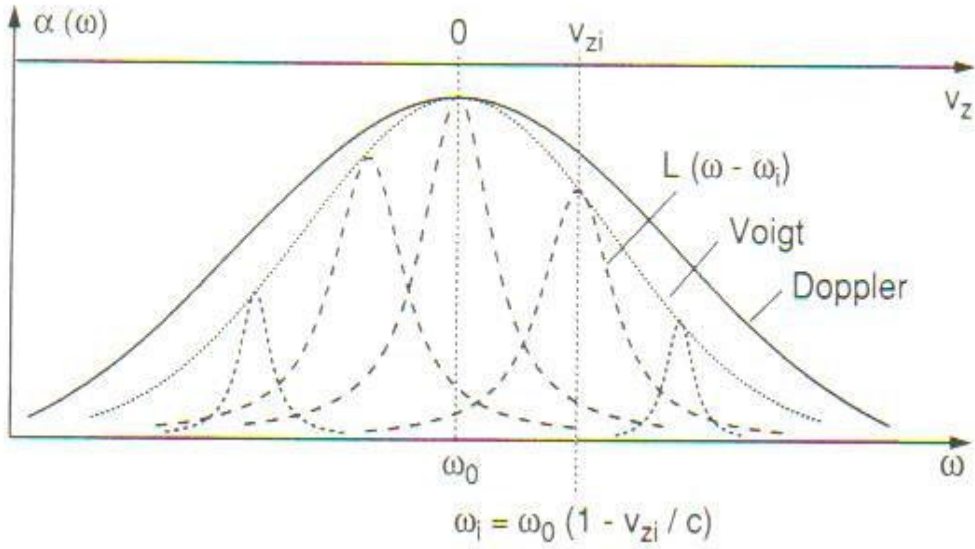
şeklinde ifade edilmektedir. Buradan da c;

$$C = \frac{\gamma N_i c}{2\nu_p \pi^{3/2} \omega_0} \quad (1.15)$$

olarak bulunmaktadır.



Şekil 1.3. Gauss profili.



Şekil 1.4. Voigt profili.

Yoğunluk profili, Lorentz ve Gauss profillerinin birleşmesiyle oluşur ki buna da *Voigt profili* denir. Voigt profili spektroskopide önemli bir rol oynar. Ölçümlerden emilen ve yayılan tabakaların sıcaklık ve basıncıyla ilgili veriler elde edilir (Demströder, 2008).

## BÖLÜM 2

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

#### 2.1. Lazer Uyarımlı Plazma Spektroskopisindeki Gelişmeler

LIBS nispeten 1960'daki ilk işlevsel lazerlerden sonra geliştirilen yeni bir tekniktir (Moenke ve ark., 1973). Gazlar üzerine deneysel analiz verilerinin kalitatif incelemesi çalışmalarında bulunmuşlardır. 1977' den önceki lazer plazmaları üzerine yapılan çalışmaların çoğu, mekanizmanın belirlenmesi, kıvılcım ateşlemesi için alt sınır kuvveti, öz kütle ölçümleri ve analiz alt sınır yoğunluğundaki parametrelerin etkisinin araştırılması hakkındadır. Son elli yılda, lazer kıvılcım spektroskopisinin kapsamlı literatürü farklı alanlardaki tekniğin spektroskopi uygulamalarını ve gelişimini kapsamaktadır (Raizer, 1977).

1963'de havanın lazer uyarımlı plazma oluşumunu ilk raporundan beri, olgunun fiziğini anlamada devasa bir ilerleme meydana gelmiştir (Maker, 1963). Basınç, dalgaboyu, nokta büyüklüğü ve titreşim genişliği gibi kırılma alt sınırındaki pek çok parametrenin etkisi hem deneysel hem de teorik açıdan kapsamlı olarak incelenmiştir (Busher, 1965; Alcock, 1969; Strieker ve ark., 1982; Rosen ve ark., 1987; Tambay ve ark., 1991).

Kırılma alt sınırının basınca olan bağıllığı, ilk kez Minck tarafından araştırılmıştır. Bu çalışmada yakut lazer kullanarak 25 kırılma noktası titreşimi üretilerek, 0.3 ve 100 atm arasındaki basınçlar için nitrojen, hidrojen, helyum ve argon üzerinde durulmuştur. Kırılma alt sınırı yoğunluğunun bütün gazlar için yaklaşık üçte iki ters bağıntısıyla artan basınç ile düştüğü kanıtlanmıştır fakat bazı gazların basınç bağımlılığı belirgin bir şekilde iki atomlu olan gazlardan farklıdır (Minck, 1964).

Alt sınır yoğunluğunun nokta büyüklüğü ve titreşim uzunluğu Brueck tarafından ultra saf kriyojenik sıvılar üzerinde araştırılmıştır ve kırılma alt sınırı yoğunluğunun artan titreşim genişliği ile birlikte arttığı, nokta büyüklüğünün artması ile azaldığı ortaya çıkmıştır (Brueck ve ark., 1981).

Farklı gazların kırılma alt sınırında su damlacıklarının varlığının etkisi, Chylek ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada araştırılmıştır. Su damlacıklarının varlığında, kırılma alt sınırının damlacığı çevreleyen özel gaza bağlı olarak büyüklüğünün üç derecesine kadar azaldığı ortaya çıkmıştır (Chylek ve ark., 1990).

Sabit basınçta farklı lazer dalgaboyları ile yapılan deneyler, arıza alt sınırı yoğunluğunun 0.3-1  $\mu\text{m}$  dalgaboyları alanında en yüksek dereceye sahip olduğunu ve hem

daha uzun hem de daha kısa dalgalı boyları için alçaldığını ortaya çıkarır (Buscher ve ark., 1969).

1.06, 0.69, 0.53 ve 0.35  $\mu\text{m}$  dalgalı boylarındaki gazların kırılma alt sınırı yoğunluğu Buscher ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır. Buscher ve arkadaşları alt sınırı yoğunluğunun artan dalgalı boyu ile ilk olarak yükseldiğini ve sonrada azaldığını bulmuşlardır. Farklı deneysel durumlar nedeniyle çoğu çalışmanın sonucunu karşılaştırmak zordur fakat genel bir sonuca varılabilir (Buscher ve ark., 1969).

1980'lerde, LIBS moleküler tanımlama ve atomik tespit için analitik bir teknik olarak kullanılmaya başlanmıştır. LIBS uygulamaları gazların, filtrede toplanan materyallerin, aerosollerin ve sıvıların analizinde kullanılmıştır (Belyaev, 1978; Cremers ve ark., 1983; Cremers ve ark., 1984; Cremers ve ark., 1985; Kokkoz, 1992). Buna ek olarak, LIBS'e bağlı olarak bazı cihazlar geliştirilmektedir (Marich, 1974).

Bu teknikte yapılan önemli gelişmeler, zaman çözünürlüğünü ortaya koyan Loree ve Radziemski tarafından Los Alamos ulusal laboratuvarında yapılmıştır (Radziemski, 1981). LANL grubu ayrıca hava kirliliği ile alakalı pek çok uygulamayı araştırmıştır. Lazer kıvılcım tekniğinin asıl avantajı uzaktan kontrol kabiliyeti ve gerçek zamanlı algılama potansiyelidir. Bir deneyde, Osha limitinin üçte biri olan 0.5ng/g algılama limiti ile havada berilyum saptamışlardır. Bir diğer deneyde de, lazer kıvılcım tekniği kullanarak filtrelerde berilyum partiküllerini spektroskopik analiz etmek için uzun kıvılcım tekniği adı verilen bir metot geliştirmişlerdir (Radziemski, 1983).

LIBS, Cheng ve arkadaşları tarafından helyumdaki çok atomlu moleküler çökeltilerin kalıntı yoğunluğunun ölçümleri için alternatif bir çökelti belirleme yöntemi olarak kullanılmıştır.  $\text{B}_2\text{H}_6$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  gibi grup 3 ve 5 hidritlerinde bu grupların cihazları için bulma sınırı belirlenmiştir. Fosforlu turuncu çizgiyi gözlemleyerek algılanan minimum  $\text{PH}_3$  seviyesi 3 ppm ye sınırlandırılmıştır. 434.5 ve 336.0 nm atomik borlarının iki çizgisi incelenmiş ve ikincisi 1 ppm kadar düşük  $\text{B}_2\text{H}_6$  konsantrere kadar tekrar üretilebileceği saptanmıştır (Cheng ve ark., 1991).

Lazer kıvılcım spektroskopisinin analitik uygulamaları için yığınlardan devamlı metal emiliminin gözlemlenmesi için yapılan ilk örnek Sandia National Laboratuvarında bir çalışmada gerçekleştirilmiştir. Sandia araştırma grubu metal derişliğini ölçmek için devamlı bir gözlem aracı geliştirmektedir. Bu grup laboratuvar ortamında 250 ppb den düşük derişikleri Clean-Air- Be ve Cr gibi önemli metal toksikleri 1 ppb ye kadar olan derişiklerde ölçülebilmektedir (Ottesen ve ark., 1989).

Ark ve kıvılcım sıcaklığı ölçümleri üzerine yoğun çalışmalar vardır. Elektriksel desarj plazmalarındaki atomların iyonlaşması ve eksitasyonuna uygulanabilir matematiksel teoriler Margoshes tarafından yapılan bir çalışmada tanımlanmıştır (Margoshes, 1967).

Takip eden sıvı örnekleri ile yapılan deneyler ,90 cm/s kadar olan parlama hacmi boyunca hız vektörlerinin analitik sonuçlarda hiçbir etkisi olmadığını gösterilmiştir (Wachter, 1987).

Ölçü, vektör ve yanma akımlarındaki partiküllerin elementsel kompozisyonunun belirlenmesi lazer uyarımlı spektroskopinin bir diğer önemli uygulamasıdır (Schmeider, 1981).

Zaman entegreli fotografik ve diyot sıralı tespit teknikleri, N<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>'nin farklı karışımları kullanılarak yanma ürünlerinin elementsel bileşenlerinin gözlemlenmesinde bir tanı olarak lazer kıvılcımını göstermek amacı ile Schmeider ve Kerstein tarafından kullanılmıştır. Bir diğer deneyde, bir metan alevinde yakıtın havaya oranı C/N oranı ölçülerek belirlenmiştir (Schmeider, 1980).

Radziemski ve arkadaşları elektron yoğunluğu ve lazer üretimli hava plazmasının ısısını zaman çözünürlüğü ile belirlemişlerdir. Elektron yoğunlukları plazma evriminin erken evresinde iyon çizgilerinden  $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  ve daha geç evrelerde nötr çizgilerinden  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  olarak tahmin edilmiştir (Radziemski ve ark., 1983).

Aerosol'ün zaman çözünümlü lazer uyarımlı analiz spektroskopisi Radziemski ve arkadaşları tarafından araştırılmıştır (Radziemski ve ark., 1983). Plazma başlangıcından kısa süre sonra, dominant radyasyonun iyon çizgileri ile karışık bir süreç olduğunu tahmin etmişlerdir. 0.1 ve 1  $\mu\text{s}$  arasında, bu katkıların ikisi de 20  $\mu\text{s}$  yada daha uzun görülen yüksüz yayılım çizgilerinden ayrılarak azalmıştır. İleri ve daha geç evrelerde (>5  $\mu\text{s}$ ) moleküler özellikler de bulunmaktadır. Bu özellikler genel olarak arka plan yayılımının azaltıldığı ve nötr çizgilerin yoğunluğunu koruduğu 1 ve 20  $\mu\text{s}$  arasındaki hareketsiz zaman diliminde gözlemlenmiştir. Aynı zamanda, özellikle ilk evrelerde, LIB plazmadaki pek çok tür için spektral çizgi genişliğine en büyük katkı sağlayanın Stark genişlemesi olduğunu görmüşlerdir. LIB plazmasındaki yüksüz çizgiyi bozanlar tarafından basınç genişlemesi genellikle yüksüz parçacık yoğunluğu  $10^3$ 'ün bir faktörü tarafından yüklü parçacık yoğunluğundan daha büyük olursa, belirli bir katkı sağlarlar ki bu LIB plazmasında 10  $\mu\text{s}$  den sonra meydana çıkar.

Sonuç olarak, durum her evrede aynı olsa da son evrelerde Stark genişlemesi üstündür. Doppler genişlemesi de çoğu durumda önemsizdir. Bir uç noktada, 0.5  $\mu\text{s}$  de NI 415 nm Doppler genişliği 0.01 nm iken, Stark genişliği daha küçüktür fakat her zaman NI

415nm Doppler genişliğini aşar. Bir diğer uç noktada, Be II 313nm için Stark genişleme kat sayıları Doppler genişliği ve yüksüzler tarafından basınç genişlemesinin çizgi genişliğine ana katkıcısı olmasına yetecek kadar küçüktür. Genellikle gözlemlediğimiz çizgilerin genişliği, 0.1 ve 0.3 nm arasındadır (Radziemski ve ark., 1983). Kyuseok ve arkadaşları TRELBS'in lazer uyarımlı bakır plazması için çizgi genişletme mekanizması üzerine çalışmışlardır (Kyuseok ve ark, 1999). Helium atmosferinde deney yapıp ve 515.32 ve 521.82nm çizgilerine kıyasla çizgi genişliğindeki değişikliğin küçük olması nedeni ile bakırın belirlenmesi için LIBS uygulamalarındaki yayılım çizgisini uygun bir seçenek olarak görüp 510.55 nm yayılım çizgisini tahmin etmişlerdir. 515.32 ve 521.82 nm çizgileri için geçit gecikmesine bağlı çizgi genişliğindeki daha büyük değişiklikler Stark yayılmasına ve Rydberg gibi atom durumlarının karakteristiklerine mal edilmiştir.

Kyuseok ve arkadaşlarına göre, metod diğer elementlerde de uygulanabilirdi ve böylece en yoğun olan yayılma çizgisi eğer bu çizgi Rydberg'in dediği gibi daha yüksek enerji seviyelerinden geliyorsa, en iyi seçim olmayabilir (Kyuseok ve ark, 1999).

Giamoco deneysel olarak, lazer uyarımlı plazma metalik titanyumu zamansal ve uzaysal çözümlenmeli optik yayılım spektroskopisi ile nitelemiştir. Giamoco deneysel sonuçları Boltzman bağlantısı ile çözmüştür ve plazmanın uçuşunun zamanı ile teorik sonuçların uyumlu olduğunu görmüştür (Giacomo, 2003).

Hohreiter lazer bozulma spektroskopisine bağlı lazer plazma özelliklerinin geçici analizi üzerine çalışmıştır. İlk yüz ns boyunca Stark genişlemesi yolu ile serbest elektron yoğunluğu, spektral biriken radyon enerjisi bağlamında bir lazer uyarımlı plazma karakteristiğinin evrimi üzerine çalışmıştır (Hohreiter, 2004).

Santagata ve arkadaşları,  $Sr_2FeMoO_6$  lazer uyarımlı plazmanın uzaysal ve zamansal emisyon spektroskopisi üzerine çalışmıştır. Çalışmalarında, Nd: YAG ( $\lambda = 532$  nm) vurumlu  $Sr_2FeMoO_6$  hedeflerinin lazer ısı çekimi süresince uyarımlı plazma dinamikleri zaman ve uzay uyarımlı optik emisyon spektroskopisi ölçümleri ile 250-650 nm aralığında gözlemlemiştir. Spektral çizgilerin entegral yoğunluğu,  $O_2$  kısmi basıncının  $5 \times 10^{-5}$  mbarın varlığında lazer etkisi ve hedef yüzeyden uzaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülmüştür (Santagata ve ark., 2005).

Barthelemy ve arkadaşları LIBS tekniğine uygun koşullarda elektron yoğunluğu ve lazer uyarımlı plazmanın ısısının ölçümlerini rapor etmişlerdir. Isının, plazma kenarında ve yüzeye yakınen küçük bir düşüş gösterdiğini gözlemlemiştir. İlk ms'de, elektron yoğunluğunun ısı çekim sürecinde homojen olduğunun deneysel kanıtını sunmuşlardır. Sonuçları, vurum sürecinde plazma özelliklerine ve zamana bağlı uzaysal ölçümlerden elde

edilen sonuçlar ile tamamen uyumludur.

Gözlemlenen plazma analizinden, ilk 500 ns boyunca Sedov modeli ile plazma genişlemesinin iyi bir uyum içinde olduğunu da göstermişlerdir. Ayrıca onun havadaki sesin hızı bakımından sabsonik olduğunu, plazma oluşumundan sonra tipik olarak 1  $\mu$ s olduğunu göstermişlerdir.

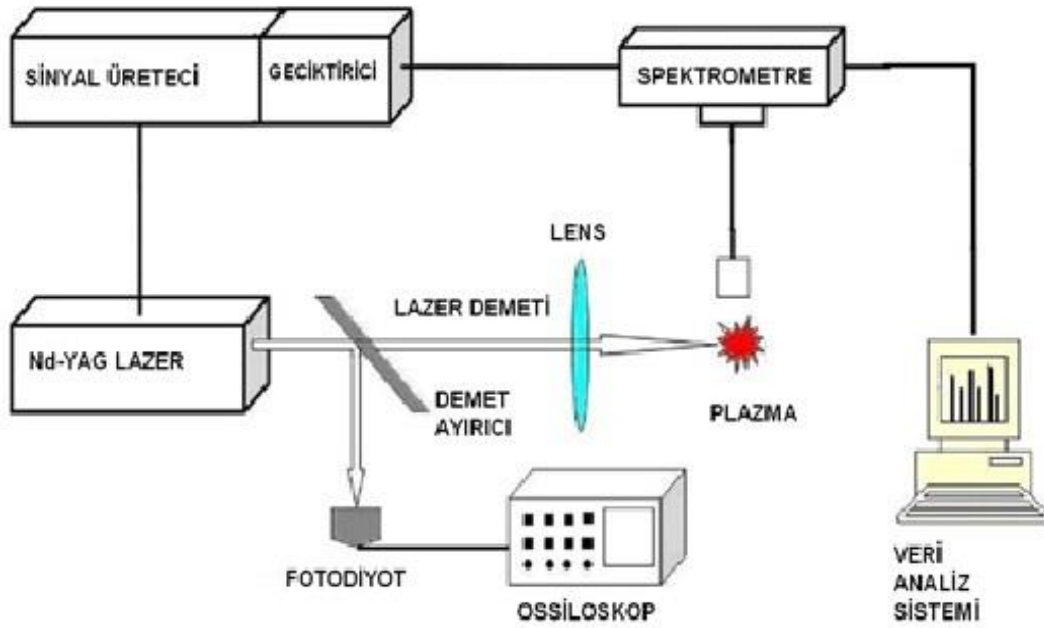
### BÖLÜM 3

### MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Deneysel Sistem

LIBS hedef gaza yeterince yüksek güçte bir lazer uygulaması ile oluşturulan plazmadan elde edilen materyallerin atomsal emisyonunun spektroskopisine dayanan bir tekniktir. Plazma, yüksek güçte bir lazer ışık çıkışının bir gaz üzerine odaklandığında ve odak bölgesindeki yoğunluk kritik bir eşik değerine ulaştığında oluşmaktadır. Atomik yayınım sonucunun belirlenmesi gazın atomsal bileşenleri ile ilgili bilgi verir. LIBS metal, metal alışım analizi, çevresel gözlemler, camın içeriği, plastikler ve gazlar da dahil olmak üzere pek çok uygulamayı kapsayan basit bir analizdir.

Bu çalışmada, hava plazmasının zaman evrimini çözümlmek için önerilen bir sistemden elde edilen verilerin analizini, Doppler genişlemesi ve Gauss spektral dağınım yaklaşımı analiz yöntemlerini kullanılmıştır. Bir plazma ortamının zaman evrimini çözümlmek oldukça zordur çünkü plazma ortamı istikrarlı değildir. Zaman sırası ile olayı çözümlmek için, kurum sürecinde aparatlar arasındaki zaman geçidi çok hassas olmak zorundadır. Lazer uyarımlı plazma evresinin yaşam süresini çevresel durumlar, gazın yoğunluğu ve içeriği etkiler. Bu nedenle, deneyler temiz bir odada yapılmıştır.



Şekil 3.1. LIBS'in deneysel şematik gösterimi.

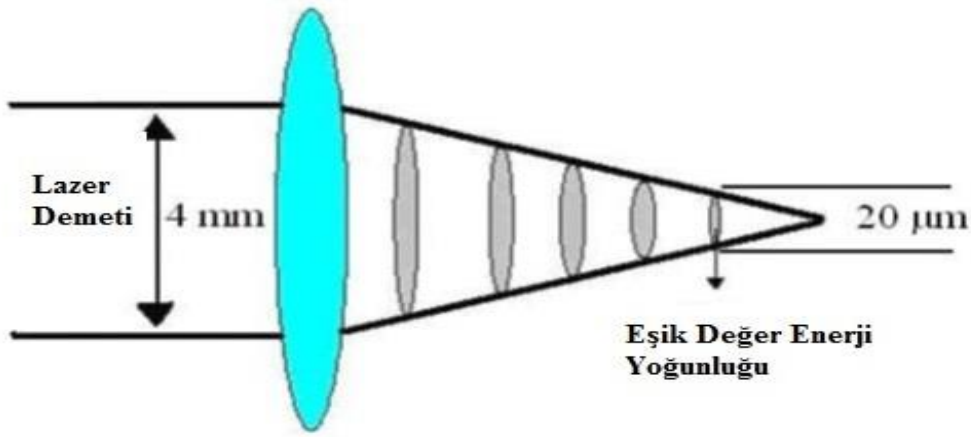
Çalışma için uygun bir kurulumun şeması Şekil 3.1’de gösterilmiştir. Bu sistem şunları içermelidir: ışık kaynağı olarak bir lazer, gazı harekete geçirmek ve lazer vurum enerjisini gözlemlemek için bir ışık demeti süzücü, lazer vurum ışığına odaklanmak için bir ışın şekillendirici (koşutlayıcı mercek), kıvılcımdan gelen emisyon çizgisini belirlemek için bir spektrometre, lazer ve spektrometreyi ateşleyecek vuruşu elde etmek için bir fonksiyon jeneratörü, sisteme gelen veriyi depolamak için veri edinim sistemi ve son olarak da kurulumun bileşenlerinin senkronizesi için bir fonksiyon üretici. Şekil 3.1’de gaz analizinde kullanılan LIBS sistemi çalışmasında kullanılan deneysel düzeneğin bir blok diyagramı görülmektedir.

### **3.1.1. Plazma oluşumu için ışık kaynağı**

Plazma oluşturmak için ışık kaynağı olarak darbeli Nd: YAG lazer kullanılmıştır. Bu lazerin dahili frekansı 10Hz’dir. Kullanılan lazerin standart vurum süresi 4.7 ns dir, ve 1064 nm dalgaboyunda, atım başına 320 mJ’ lük bir vurum enerjisi ortaya çıkarmaktadır. Kullanılan lazerin stabilliği yaklaşık %1 kadardır, bu oran bizim için önemli çünkü kıvılcım oluşumu sürecinde kullanılan enerji her vuruşta stabil olmak zorundadır. Harici tetikleme modu durumunda, açığa çıkan enerjiyi, tetikleme vuruşunun genişliğini değiştirerek kontrol etmek mümkündür.

Lazerin dış tetikleme modunda atım başı enerjisinin kesin olarak kontrol edilmesine rağmen, lazer vurum enerjisinin bazı vuruşlarda dalgalanması ihtimali vardır. Lazer vurumunun enerjisi her atışta ölçülmelidir. Lazer vurumunun enerjisi yüksek hassaslıkta bir fotodiyot ve osiloskop kullanarak ölçülmüştür. Lazer ışığını iki ışına bölmek için ışın demeti ayırıcısı kullanılmıştır. Bir tanesi toplam gücün %5’idir ve lazer vurumunun enerjisini ölçmede kullanılmaktadır. Toplam lazer gücünün %95’i her ünite başına enerjiyi yükseltmek için plazma üretme amacıyla kullanılmıştır.

Kıvılcımdan gelen yayılma ışığı bir fiber ile toplanır. Fiber spektrometredeki lazer ışığı etkisinden kaçınmak için lazer ışını yönüne dikey olarak yerleştirilir. Fiberin diğer ucu bir spektrometreye bağlıdır.



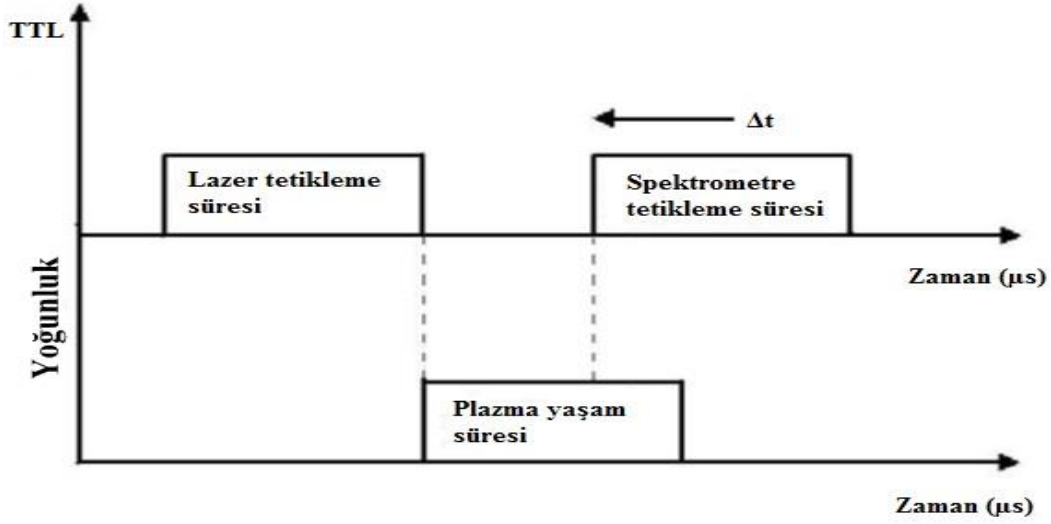
Şekil 3.2. Lazer darbesinin eşik konumu.

Plazmadan yayılan dalga uzunluğunun belirlenmesi çok önemlidir. Bütün analizler ve belirleme, yayılma çizgisinin yoğunluğu ve yayılan dalga uzunluğu kullanılarak yapılabilir. Bu nedenle, güvenilir bir spektrometre kullanılmalıdır. Buna ek olarak, bizim işimiz için zamanlama çok önemlidir, bu yüzden spektrometre hızlı ve tepki zamanı her vuruşta aynı olmalıdır. Bu amaç için, yayılan dalga uzunluğunu belirlemek için Ocean Optics HR2000 spektrometresi kullanılmıştır. Spektrometre iyi bir çözünürlüğe sahiptir ve bu çözünürlük kullanılan kırınım ağına bağlıdır ve 200 den 1100 nm ye kadar dalga uzunluğuna cevap verebilmektedir. Bu spektrometre tek dizilişli 2048 piksel CCD algılayıcıya ve 300 çizgi/mm yoğunluğa sahiptir.

### 3.2. Bilgi Edinimi

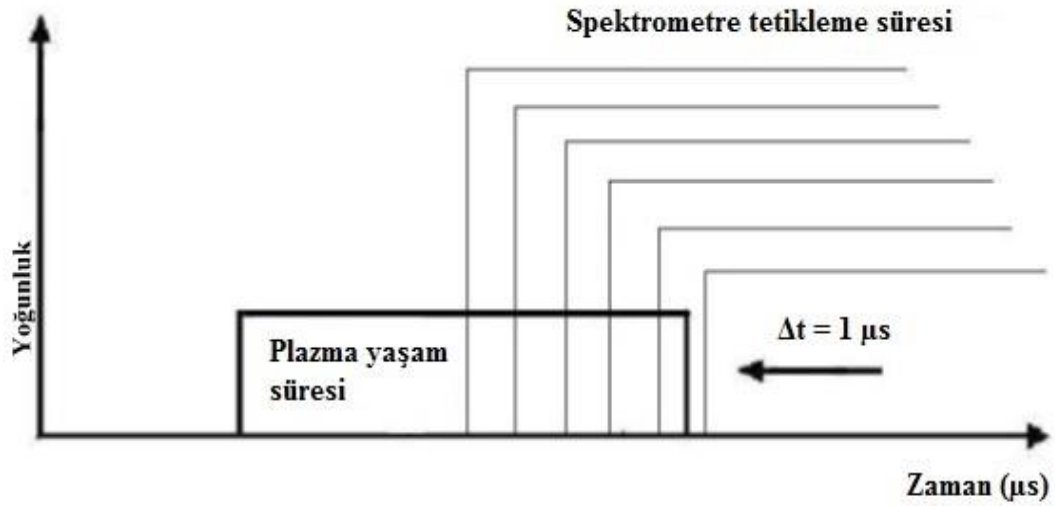
Bu deneysel düzenek bileşenlerini kullanarak zaman sıralı lazer uyarımlı hava ve helyum dağılımlarının analizi yapılabilir. Deney, lazer ve spektrometreyi farklı zamanlarda tetikleme ve sinyal jeneratörü kullanarak sinyal aralarında zaman gecikmesi eklenmesiyle tetik zaman tatbik edilmesi ilkesine dayanmaktadır. Lazer enerjisi ile darbe genişliği tetikleme ile orantılıdır. Bu özellik kullanılarak lazer gücü ayarlanabilmektedir. Lazer tetik darbe süresi 50 ms-240 ms arasında değiştirilebilir. Ancak, lazer 180 ms darbe süresi de en stabil sonucu vermiştir (Kurt, 2007).

Plazma, atmosferik basınç altında mevcut aerosol parçacıkları önlemek için temiz bir odada üretilmiştir. Plazmadan yayılan spektrum, ortalama 10 spektrumun birleşiminin spektral analizine dayanmaktadır. Enerji vuruşunun her bir atışının belirlenmesi için , aynı şekilde uygulanan enerji tarafından üretilen spektrum seçilmiştir. 20 s zaman aralığı (0.05 Hz) için sistemi tetikleyip, bir önceki atış etkisi önlenmiştir.



Şekil 3.3. Lazer tetikleme, plazma yaşam süresi ve spektrometre tetikleme süresi.

Adım boyu  $1 \mu\text{s}$ 'sine sahip olan her zaman gecikmesi için 10 veri alınmaktadır.



Şekil 3.4. Spekturumun diferansiyel edinimi.

Şekil 3.3 ve 3.4. plazma emisyonunun diferansiyel edinimini göstermektedir. Şekilde 3.4'te görüldüğü gibi, spektrometre bütünleşme süresinin başlangıcı, sola  $1 \mu\text{s}$  kaydırılır. Böylece, plazma ömrü taranmıştır. Bir öncekinden bir sürüm spektrumunu çıkararak, plazma ömrü bozunma farkı çözülebilmektedir.

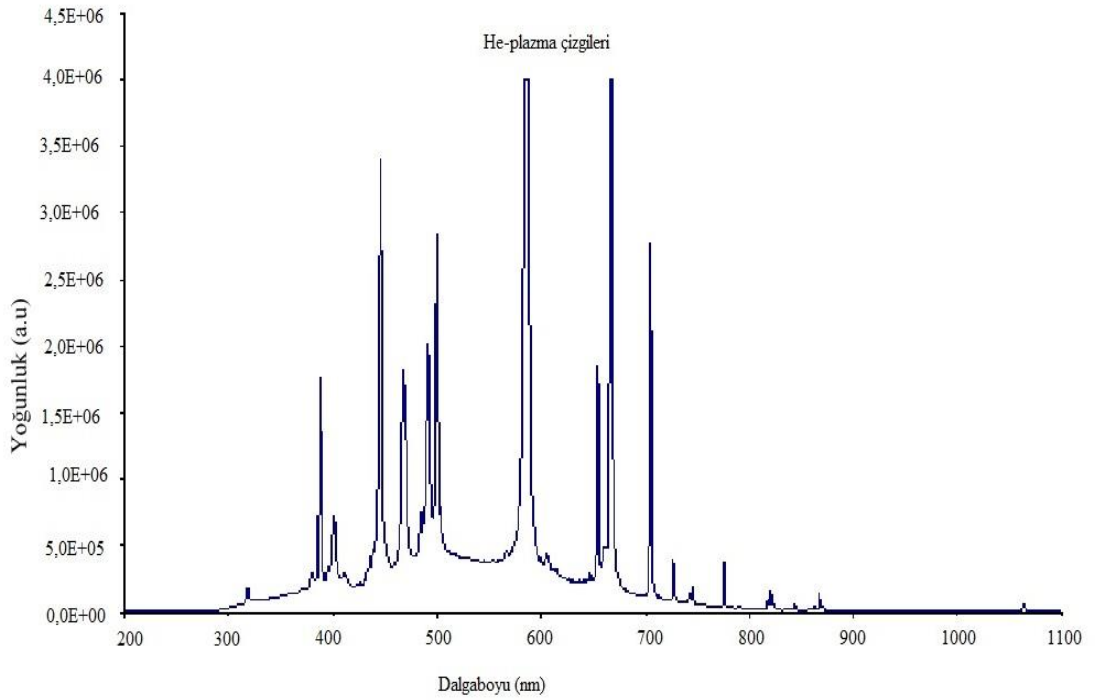
## BÖLÜM 4

## ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

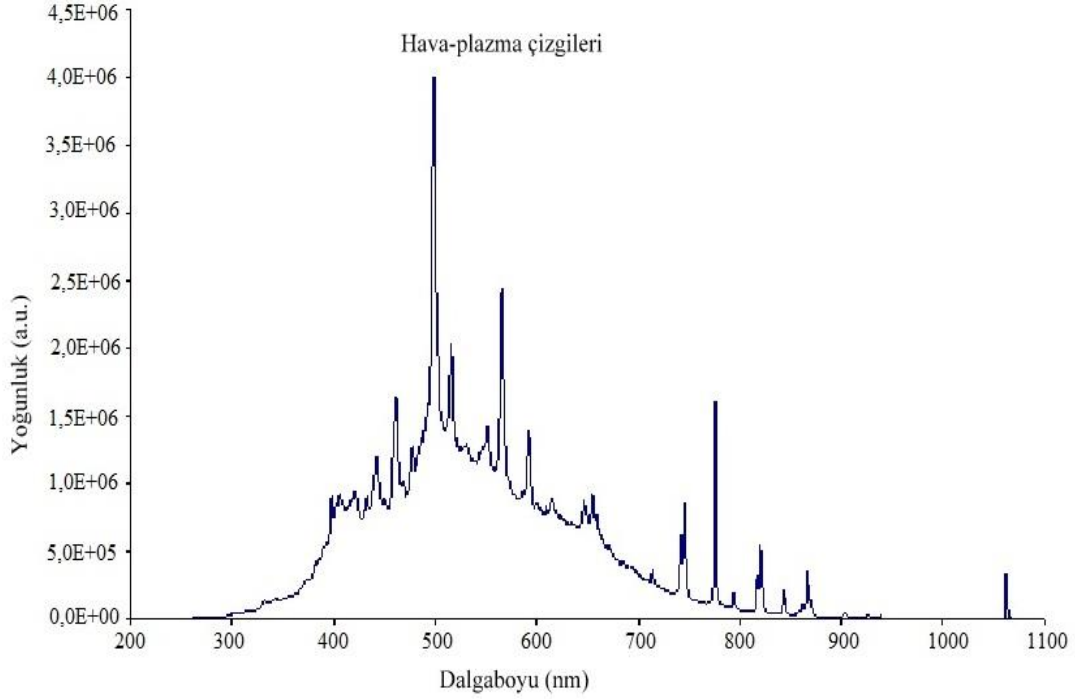
## 4.1. Spektral Analiz

Spektroskopik bilgi lazer uyarımlı plazma spektrasından helyum ve atmosferik basınç altında havadan elde edilmiştir; elde edilen tayflar Şekil 4.1 ve 4.2' de sırasıyla gösterilmiştir. Ölçümler 10 nano saniye geçiş genişliği ile lazer darbe sonrası başlanmıştır. Her spektrum 200-1100 nm dalga boyu aralığında elde edilmiştir. Ölçümler sırasında lazer enerjisi yaklaşık 200 mJ olarak tutulmuştur. Helyum ve havanın yüksüz ve iyonik hatlarının çoğu tespit edilmiştir.

Hava spektrumları tek başına iyonize edilmiş ve yüksüz nitrojen ve yoğun bir arka planda süreklilik üzerine yoğunlaştırılmış oksijen çizgileri emisyonları içerir. Yüksek iyonizasyon durumlarından iyon çizgileri gözlenmemiştir. Oksijen ve nitrojen için doğal çizgiler çoğunlukla daha uzun dalga boyutlarında gözlemlenmiştir. Örneğin; O (I) 715.6, 777.4, 748.0 nm ve N (I) at 742.4, 744.3, 746.8, 820.03 nm. Ayrıca, yüksek iyon hatları oksijen ve nitrojen için 300-500 nm arasındaki aralıklarda, daha kısa dalga boylarında çok gözlenmiştir.



Şekil 4.1. Lazer ile uyarılmış He-plazma çizgileri.

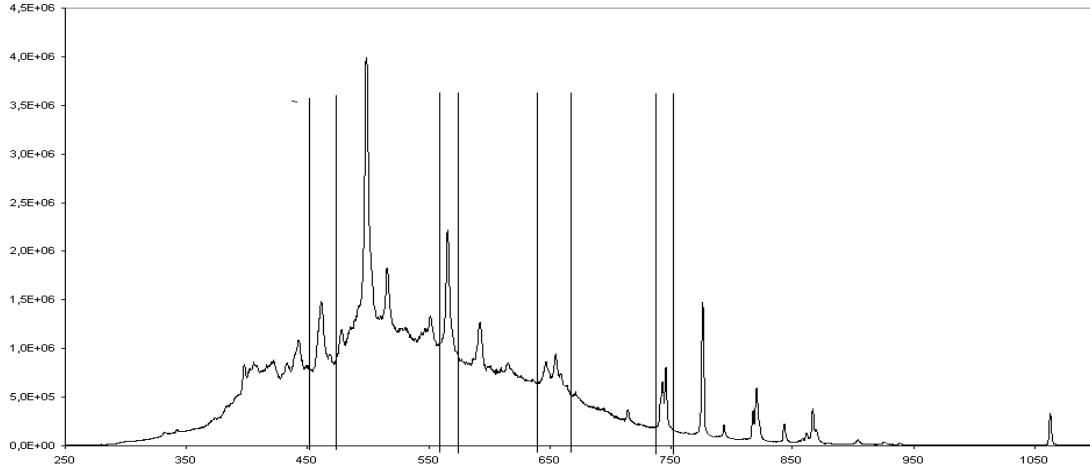


Şekil 4.2. Lazer ile uyarılmış Hava-plazma çizgileri.

#### 4.2. Spektral Çizgilerin Analiz Yöntemi

Veri analizi bilgisayar programı, spektral etkileşimler varlığında nitel analiz elde etmek için çok önemli bir noktadır. Çoğunlukla komşu hatları spektral etkileşimleri ile ilgili sorunlar, burada sunulan Curve Fit ve fit yazılımı tarafından dikkate alınır. Her spektrum gruplara ve ilişkili hatlar her grup içinde bir kategoriye ayrılmıştır.

Gauss eğrisi yayılım genişlemesi fonksiyonu olarak kabul edilmiştir. Bu tür şekilli Gauss çizgi yayılım profilleri LIBS spektrumları beklenen fiziksel çizgi genişliğin (atmosfer basıncında) den çok daha büyük olduğu bulunmuştur. Tepe genişliğindeki kısıtlamalar yanlış bir arka plan simülasyonu önlemek için konulmuştur. Tepe uydurma prosedürü tepe tanımlama programı ve manuel olarak takip edilir. Yayılım spektrumları, büyük bir veri tabanında listelenen her bir element için ölçülen merkezi dalga boyları ve şiddetleri ile karşılaştırılmıştır [NIST]. Tepe bilgileri ile matris her bir spektrum için bağımsız bir şekilde değerlendirilmiştir. İki komşu spektranın büyük çakışması yüzünden, tepe kimlik programı önce tepe uyumuna çift kontrol yapar ve dalga boyu kalibrasyonundaki sistematik hatalar düzelterek, en uygun Gauss profilini belirlemiştir. Şekil 4.3'te hava spektrumuna ait verilerin gruplandırılması gösterilmiştir. Bu gruplamalar üzerinde analizler devam ettirilmiştir.



Şekil 4.3. Tipik bir hava plazma spektrum analizindeki iç içe geçmiş bileşenlerin ayrılma tekniği.

### 4.3. Analizler

Deneysel düzenden elde edilen verilere ait analiz sonuçları aşağıda gösterilmektedir. Plazma spektrumundan elde edilen eğriler, yukarıdaki analiz metoduna göre, parçalara ayrılmış ve her bir spektral dağılıma karacisim ışması tanımlanarak, PeakFit programı kullanılarak, fitler yapılmıştır. Elde edilen eğrilerin Gauss dağılımına uygunluğu grafiklerin sağ üst köşelerinde bulunmaktadır. Bu değerler eğrilerin Gauss dağılımına son derece uygun olduğunu göstermektedir. Elde edilen katsayılardan, her bir dağılım ve bileşen için parçacıklara ait hız hesabı ve plazma başlangıcındaki basınç hesapları aşağıdaki prosedür doğrultusunda yapılmıştır;

Plazma başlangıcındaki basıncı hesaplayabilmemiz için molekülün frekansından yola çıkarak, 3. Bölüm’de elde edilen molekül frekansı;

$$\omega_a = \omega_0 ( 1 + v_z/c ) \quad (1.6)$$

olmaktadır. Frekans;

$$\omega = 2\pi \frac{c}{\lambda} \quad (4.1)$$

olarak alınmıştır. (6.1) denklemi ile (3.6) denklemi birleştirildiğinde;

$$v_z = c \left( \frac{\lambda_0 - \lambda_a}{\lambda_a} \right) \quad (4.2)$$

parçacık hız denklemi elde edilmektedir.

Bir dalga fonksiyonunun iki uç değer arasındaki fark FWHM ‘ı verir. FWHM değeri:

$$\text{FWHM} = 2.35482 \cdot \sigma \quad (4.3)$$

formülü ile belirlenir. Burada  $\sigma$ = standart sapmayı ifade eder. FWHM, dalgaboyu ile de orantılıdır;

$$\frac{FWHM}{2} = (\lambda_0 - \lambda_a) \quad (4.4)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Buna göre, denklem (6.4)'te elde edilen  $(\lambda_0 - \lambda_a)$ , denklemi (6.2)'de kullanılırsa elimizdeki veriler ile;

$$v_z = c \left( \frac{FWHM/2}{\lambda_a} \right) \quad (4.5)$$

parçacık hızları bulunmaktadır. Elde edilen parçacık hızları ile hızın zamana göre değişiminden parçacıkların ivmesi;

$$a = \frac{v}{t} \quad (4.6)$$

ifadesi ile bulunmaktadır. Parçacığın ivmesi, etki eden kuvvet ile orantılıdır. Bu denklem;

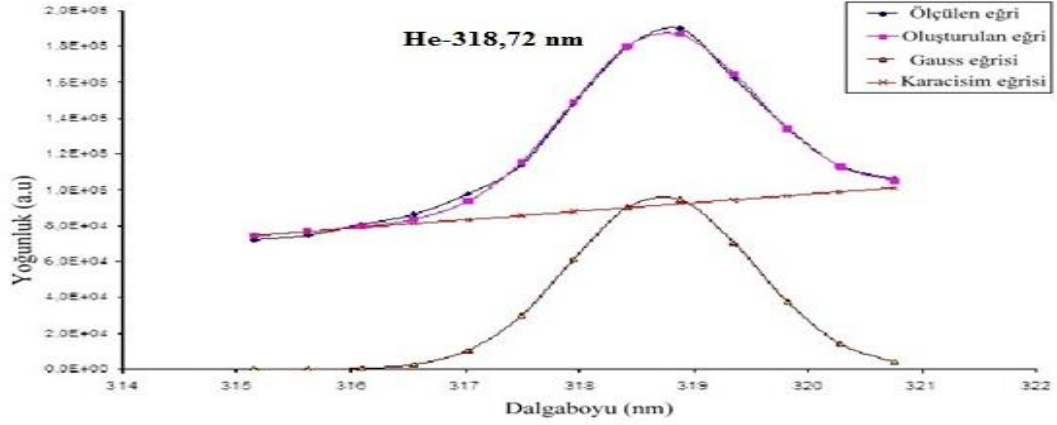
$$F = m \cdot a \quad (4.7)$$

ifadesi ile gösterilmektedir. Denklem (6.6)'da elde edilen ivme değeri denklem (6.7)'de moleküllerin kuvvetleri elde edilmiş olur.  $m$ = kütle ağırlığı. Elde edilen kuvvetlerden, birim alana yaptıkları etki dikkate alınarak ;

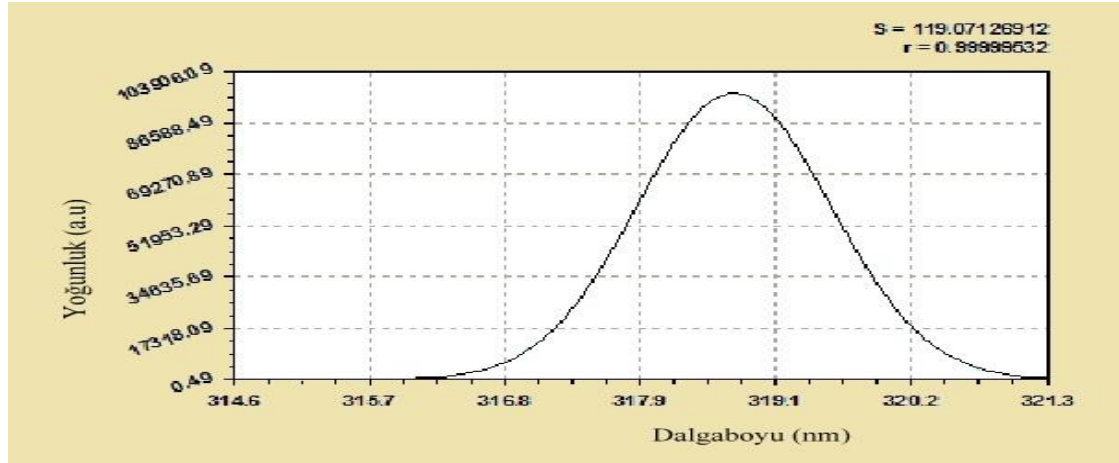
$$P = \frac{F}{A} \quad (4.8)$$

parçacıkların basınçları bulunmaktadır. Literatüre göre alan  $r$ : 30  $\mu\text{m}$  olarak alınmıştır.

Elde edilen katsayılardan, herbir dağınım ve bileşen için parçacıklara ait hız hesabı ve plazma başlangıcındaki basınç hesapları prosedür doğrultusunda yapılmıştır. Tablolarda parçacıkların hızları ve basınçları gösterilmiştir. İlk olarak He gazının alınan alınmış analiz sonuçlarından uygun değerler seçilmiş ve alınan bu değerlerden He gazının hızı ve basınç değerleri değişik spektra tepe noktaları için bulunmuştur. Havada bulunan diğer gazların da (N, C ve O) önceki çalışmalardan alınan analiz sonuçlarından faydalanıp parçacıkların hızları ve plazma başlangıcındaki basınçları hesaplanmıştır.



Şekil 4.4. He I-318.72 nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.



Şekil 4.5. He I-318.72 nm, Normalize Gauss analizi.

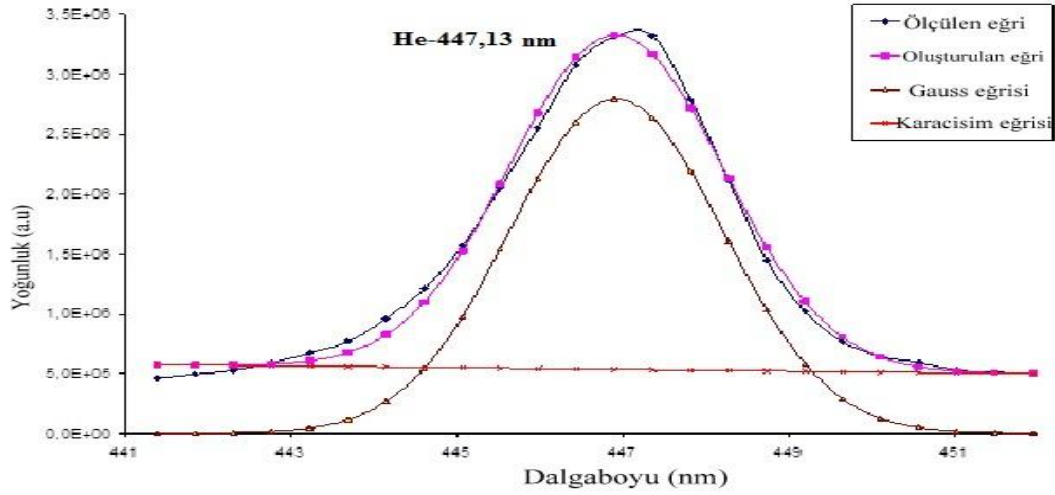
Gauss Modeli:  $I = N \cdot e^{-(\lambda-b)^2/2\cdot\sigma^2}$

Katsayısı:  $N= 96560.977$ ,  $b= 318.71491$ ,  $\sigma =0.80085563$

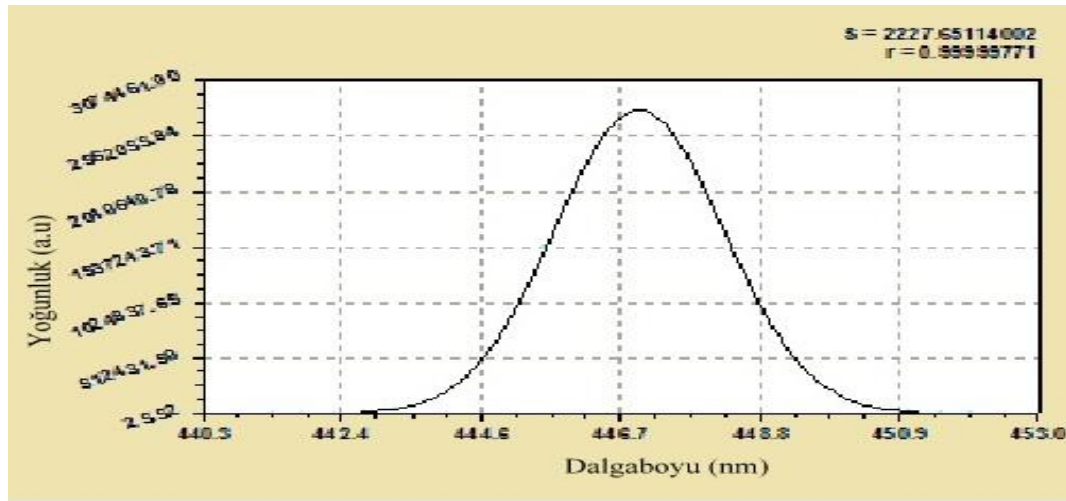
Çizelge 1. He I-318.72 nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri

Molekül Adı (nm)	Hız (m/s)	Zaman (ns)	İvme (m/s <sup>2</sup> )	Kuvvet (N)	Basınç (N/m <sup>2</sup> )
He I-318.72	886.952	10	$8.869 \times 10^{10}$	$5.895 \times 10^{-15}$	$5.217 \times 10^{-8}$

He atomunun uyarılmış  $1s 4p \ ^3P^0$  seviyesinden, alt seviye olan  $1s 2s \ ^3S$ 'e geçişi ile yayımladığı fotonun dalgaboyu 318.72 nm'dir. Bu yayınıma ait spektral dağılımın algılanan, uyarılan ve fit edilen değerleri Şekil 4.4. ve 4.5.'te gösterilmiştir. Bu fitlerden hesaplamalar sonucu elde edilen değerler Çizelge 1.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.6. He I-447.13 nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.



Şekil 4.7. He I-447.13 nm, Normalize Gauss analizi.

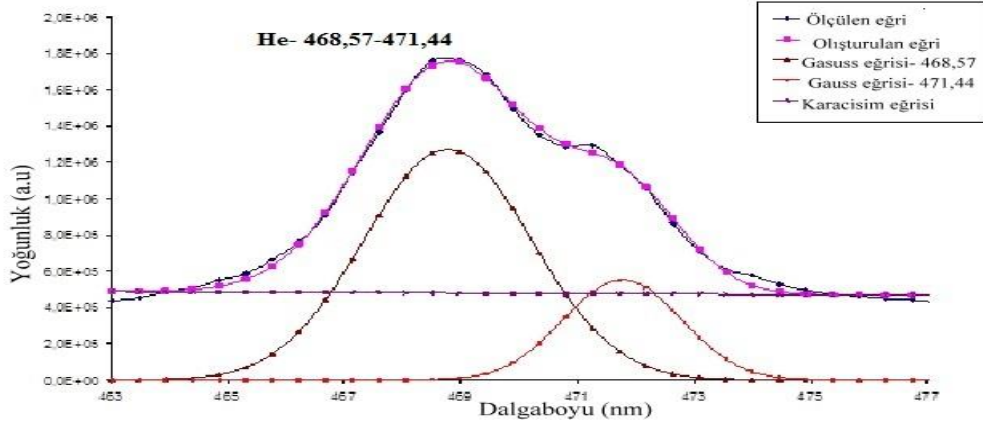
Gauss Modeli:  $I = N \cdot e^{-(\lambda-b)^2/2\cdot\sigma^2}$

Katsayısı:  $N = 2797351.4$ ,  $b = 447.13639$ ,  $\sigma = 1.2826954$

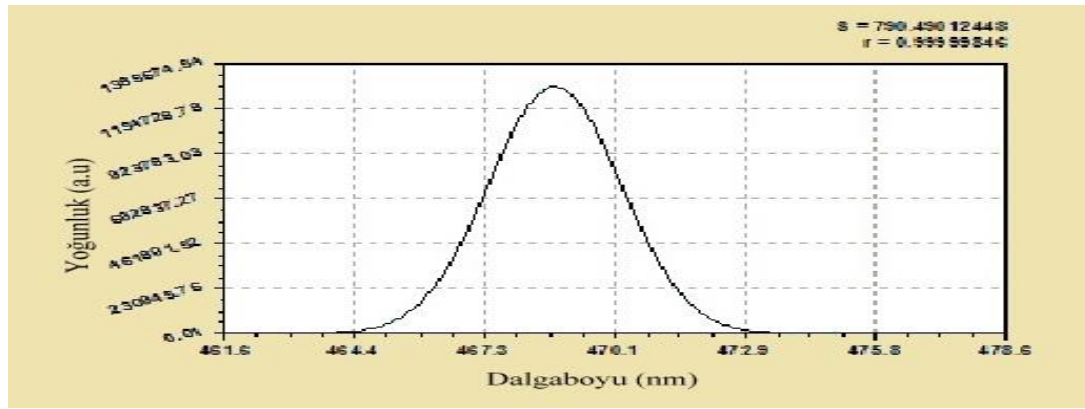
Çizelge 2. He I-447.13 nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri

Molekül Adı (nm)	Hız (m/s)	Zaman (ns)	İvme (m/s <sup>2</sup> )	Kuvvet (N)	Basınç (N/m <sup>2</sup> )
He I-447.13	1012.586	10	$1.012 \times 10^{11}$	$6.726 \times 10^{-16}$	$5.952 \times 10^{-8}$

He atomunun uyarılmış  $1s4d^3D$  seviyesinden, alt seviye olan  $1s2p^1P^0$ 'e geçişi ile yayımladığı fotonun dalgaboyu 447.13 nm'dir. Bu yayınıma ait spektral dağılımının algılanan, uyarılan ve fit edilen değerleri Şekil 4.6. ve 4.7.'de gösterilmiştir. Bu fitlerden hesaplamalar sonucu elde edilen değerler Çizelge 2.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.8. He- 468.57-471.44nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.



Şekil 4.9. He-468.57-471.44 nm, Normalize Gauss analizi.

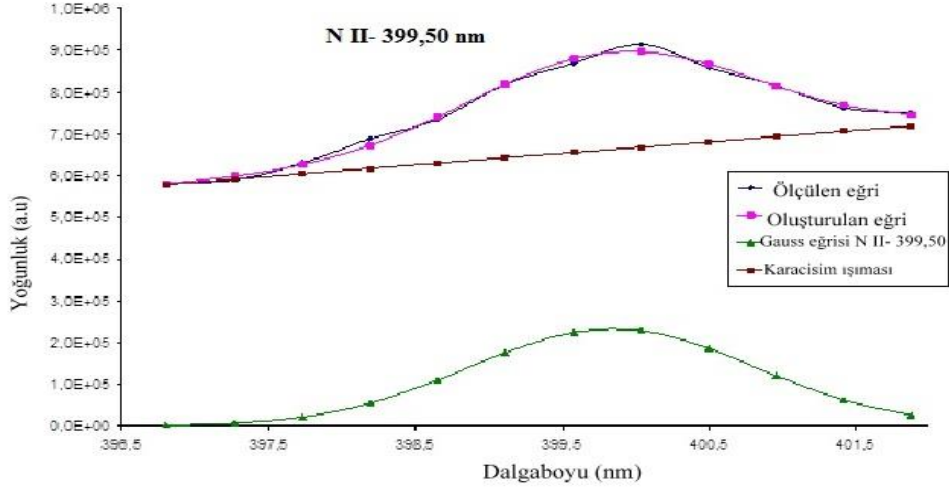
Gauss Modeli:  $I = N \cdot e^{-(\lambda-b)^2/2\cdot\sigma^2}$

Katsayısı:  $N = 1271191.3$ ,  $b = 468.67505$ ,  $\sigma = 1.4416991$

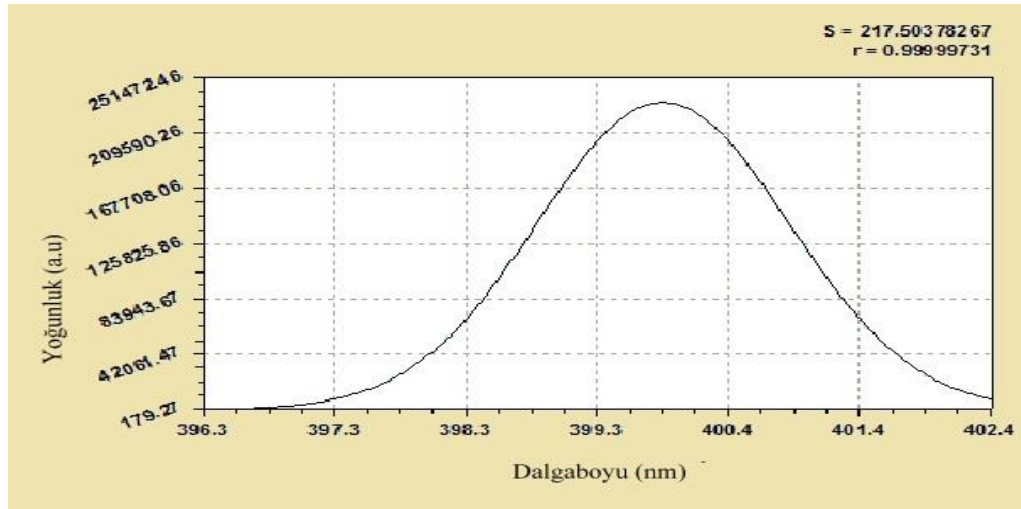
Çizelge 3. He I-468.57-471.44 nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri

Molekül Adı (nm)	Hız (m/s)	Zaman (ns)	İvme (m/s <sup>2</sup> )	Kuvvet (N)	Basınç (N/m <sup>2</sup> )
He II-468.57	1085.803	10	$1.085 \times 10^{11}$	$7.211 \times 10^{-16}$	$6.382 \times 10^{-8}$
He I-471.44	755.574	10	$7.557 \times 10^{10}$	$5.023 \times 10^{-16}$	$4.445 \times 10^{-8}$

He atomunun uyarılmış  $4p \ ^2P^0$  seviyesinden, alt seviye olan  $3s \ ^2S$ 'e geçişi ile yayımladığı fotonun dalgaboyu 468.57 nm'dir. He atomunun uyarılmış  $1s4s \ ^3S$  seviyesinden, alt seviye olan  $1s2p \ ^3P^0$ 'e geçişi ile yayımladığı fotonun dalgaboyu 471.44 nm'dir. Bu yayınlara ait spektral dağılımın algılanan, uyarlanan ve fit edilen değerleri Şekil 4.8. ve 4.9.'da gösterilmiştir. Bu fitlerden hesaplamalar sonucu elde edilen değerler Çizelge 3.'te gösterilmiştir.



Şekil 4.10. N II-399.50nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.



Şekil 4.11. N II-399.50nm, Normalize Gauss analizi.

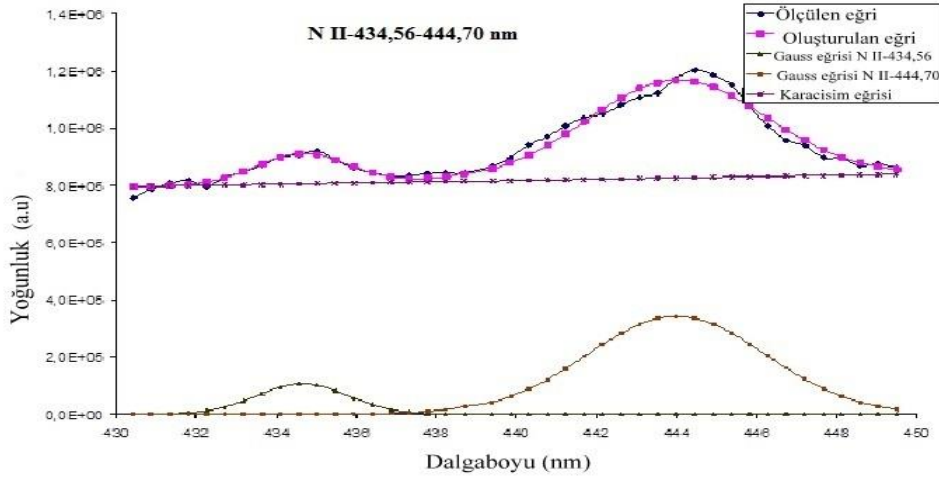
$$\text{Gauss Modeli: } I = N \cdot e^{-(\lambda-b)^2/2\cdot\sigma^2}$$

$$\text{Katsayısı: } N = 233471.82, b = 399.84226, \sigma = 0.97340323$$

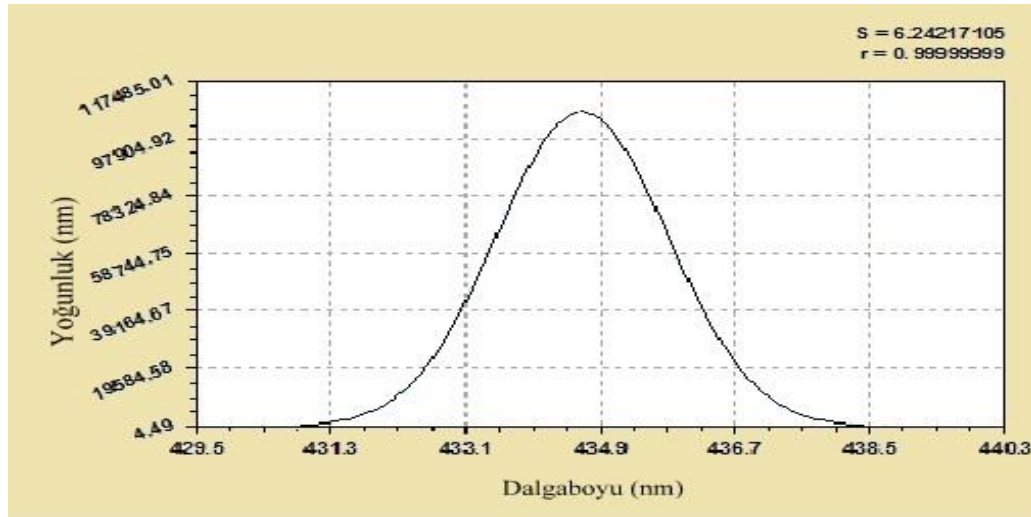
Çizelge 4. N II-399.50 nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri

Molekül Adı (nm)	Hız (m/s)	Zaman (ns)	İvme (m/s <sup>2</sup> )	Kuvvet (N)	Basınç (N/m <sup>2</sup> )
N II-399.50	927.891	10	9.278 x10 <sup>10</sup>	4.315x10 <sup>-15</sup>	1.768x10 <sup>-7</sup>

N atomunun uyarılmış  $2s^22p3p^1D$  seviyesinden, alt seviye olan  $2s^22p^3s$ 'e geçişi ile yayımladığı fotonun dalgaboyu 399.50 nm'dir. Bu yayımlara ait spektral dağılımın algılanan, uyarılan ve fit edilen değerleri Şekil 4.10. ve 4.11.'de gösterilmiştir. Bu fitlerden hesaplamalar sonucu elde edilen değerler Çizelge 4.'te gösterilmiştir.



Şekil 4.12. N II-434.56-444.70 nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.



Şekil 4.13. N II-434.56-444.70 nm, Normalizasyon Gauss analizi.

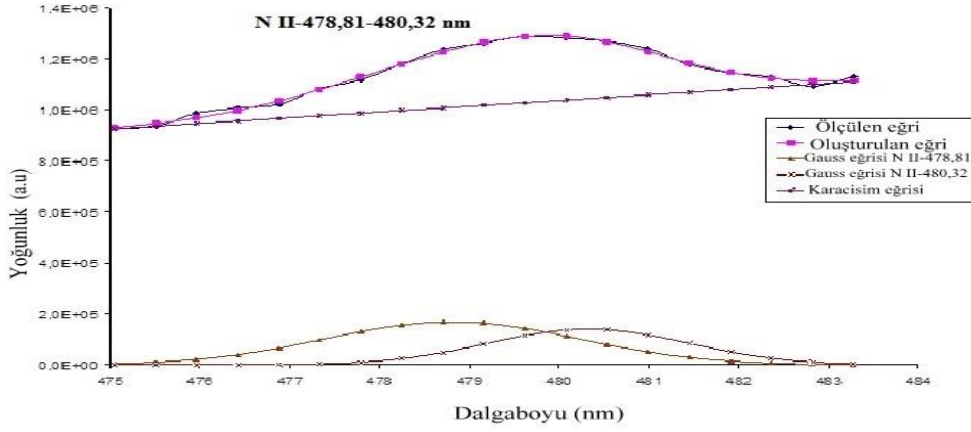
$$\text{Gauss Modeli: } I = N \cdot e^{-(\lambda-b)^2/2\cdot\sigma^2}$$

$$\text{Katsayısı: } N = 107168.58, b = 434.65373, \sigma = 1.1425949$$

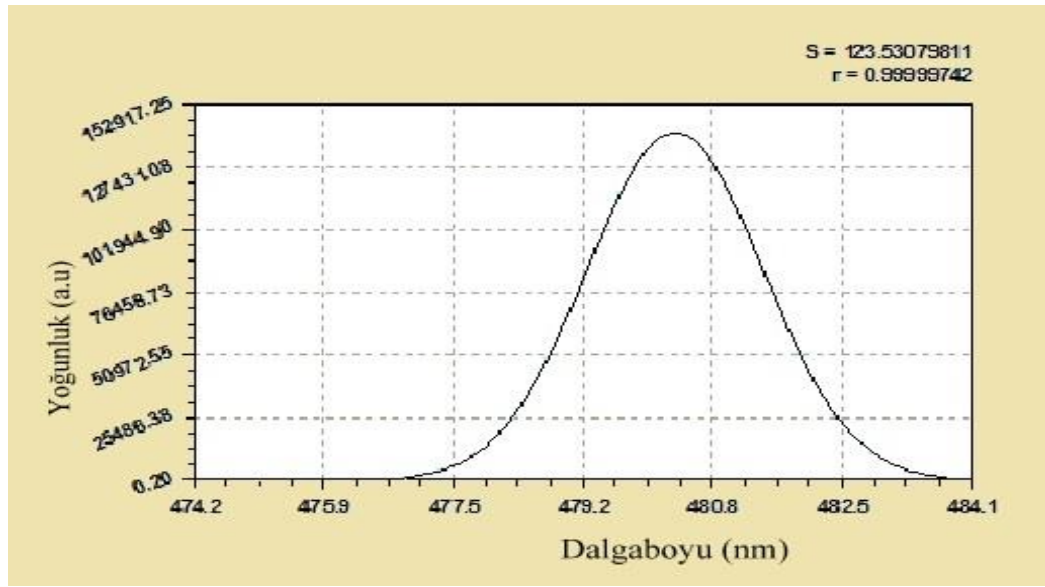
Çizelge 5. N II-434.56 nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri

Molekül Adı (nm)	Hız (m/s)	Zaman (ns)	İvme (m/s <sup>2</sup> )	Kuvvet (N)	Basınç (N/m <sup>2</sup> )
N II-434.56	927.891	10	9.278 x10 <sup>10</sup>	4.315x10 <sup>-15</sup>	1.909x10 <sup>-7</sup>

N atomunun uyarılmış  $2s2p(^3P^0)3d^4D^0$  seviyesinden, alt seviye olan  $2s2p(^3P^0)3p^4D'$ 'e geçişi ile yayımladığı fotonun dalgaboyu 434.56 nm'dir. Bu yayımlara ait spektral dağılımın algılanan, uyarlanan ve fit edilen değerleri Şekil 4.12. ve 4.13.'te gösterilmiştir. Bu fitlerden hesaplamalar sonucu elde edilen değerler Çizelge 5.'te gösterilmiştir.



Şekil 4.14. N II-478.81-480.32 nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.



Şekil 4.15. N II-478.81-480.32 nm, Normalize Gauss analizi.

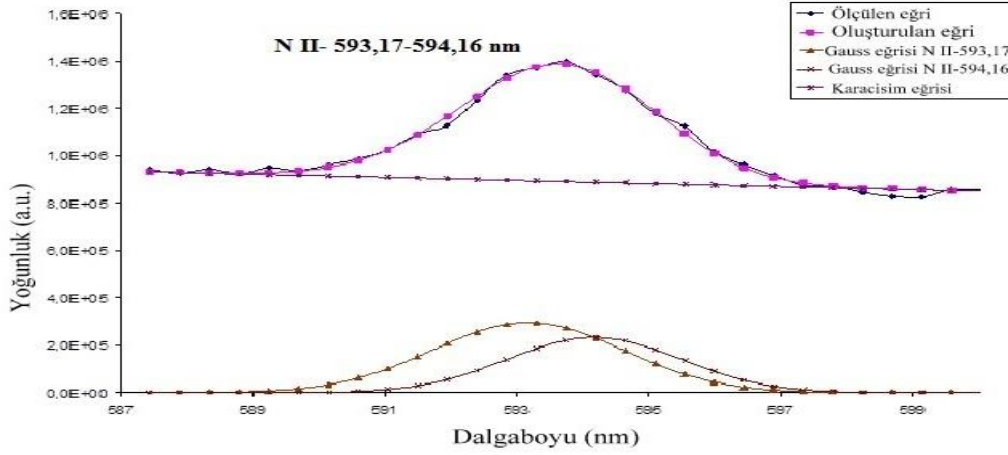
$$\text{Gauss Modeli: } I = N \cdot e^{-(\lambda-b)^2/2\cdot\sigma^2}$$

$$\text{Katsayısı: } N = 141493.84, b = 480.32284, \sigma = 1.117474$$

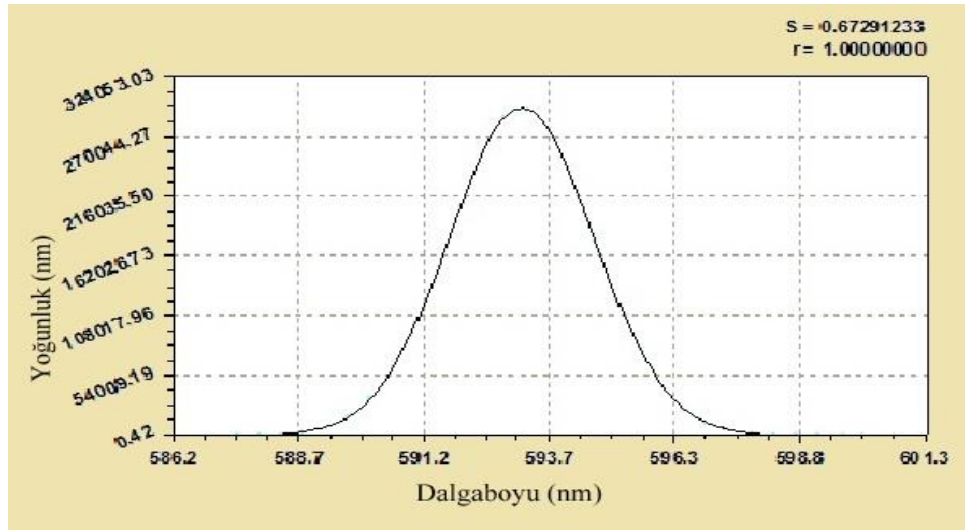
Çizelge 6. N II-480.32 nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri

Molekül Adı (nm)	Hız (m/s)	Zaman (ns)	İvme (m/s <sup>2</sup> )	Kuvvet (N)	Basınç (N/m <sup>2</sup> )
N II-480.32	821.206	10	8.212 x10 <sup>10</sup>	3.819x10 <sup>-15</sup>	1.690x10 <sup>-7</sup>

N atomunun uyarılmış  $1s^22p(^2P^0)3d^3D^0$  seviyesinden, alt seviye olan  $1s^22p(^2P^0)3p^3D'$ 'e geçişi ile yayımladığı fotonun dalgaboyu 480.32 nm'dir. Bu yayımlara ait spektral dağılımın algılanan, uyarlanan ve fit edilen değerleri Şekil 4.14. ve 4.15.'te gösterilmiştir. Bu fitlerden hesaplamalar sonucu elde edilen değerler Çizelge 6.'da gösterilmiştir.



Şekil 4.16. N II-593.17-594.16 nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.



Şekil 4.17. N II-593.17-594.16 nm, Normalize Gauss analizi.

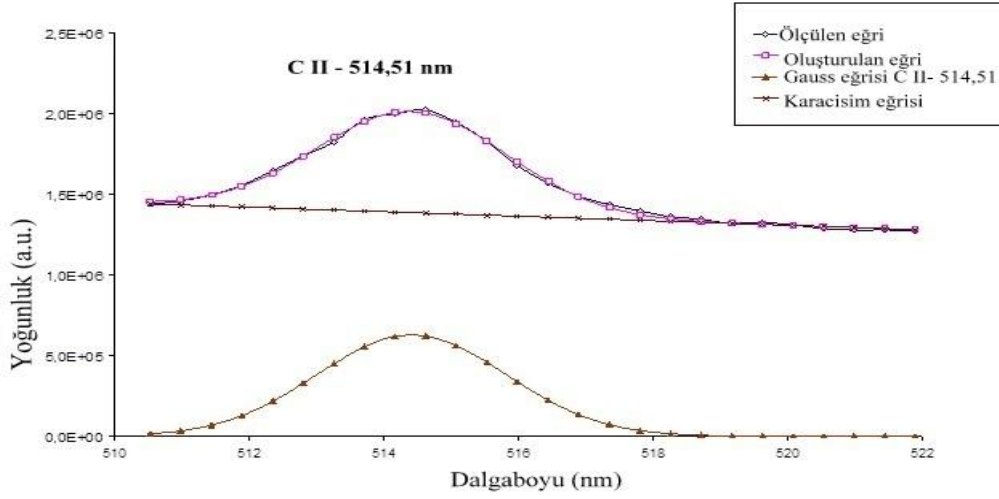
$$\text{Gauss Modeli: } I = N \cdot e^{-(\lambda-b)^2/2\cdot\sigma^2}$$

$$\text{Katsayısı: } N = 295672.29, b = 593.17561, \sigma = 1.4551598$$

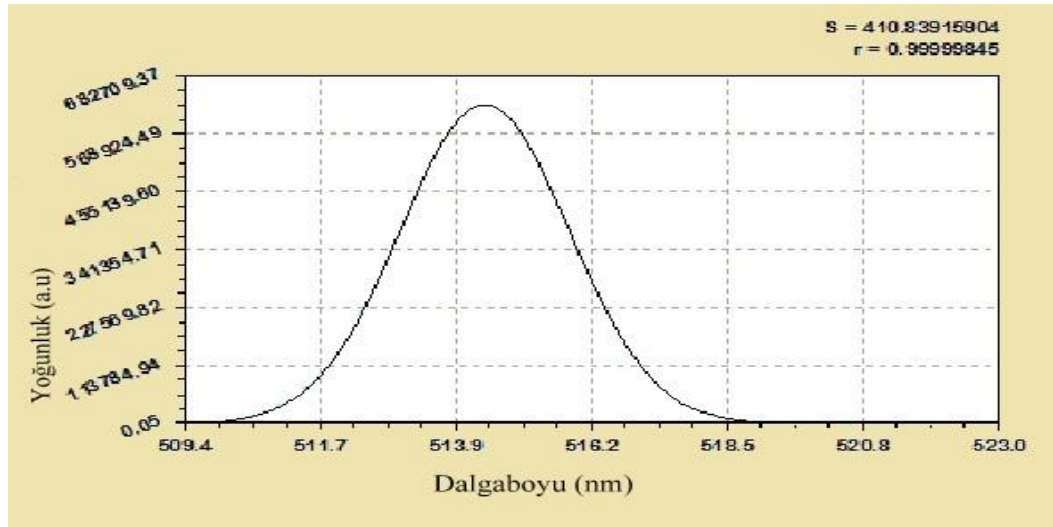
Çizelge 7. N II-593.17 nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri

Molekül Adı (nm)	Hız (m/s)	Zaman (ns)	İvme (m/s <sup>2</sup> )	Kuvvet (N)	Basınç (N/m <sup>2</sup> )
N II-593.17	865.915	10	$8.659 \times 10^{10}$	$4.027 \times 10^{-15}$	$1.781 \times 10^{-7}$

N atomunun uyarılmış  $2s^2 2p 3d \ ^3D^0$  seviyesinden, alt seviye olan  $2s^2 2p 3p \ ^3P$ 'e geçişi ile yayımladığı fotonun dalgaboyu 593.17 nm'dir. Bu yayınlara ait spektral dağılımın algılanan, uyarılan ve fit edilen değerleri Şekil 4.16. ve 4.17.'de gösterilmiştir. Bu fitlerden hesaplamalar sonucu elde edilen değerler Çizelge 7.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.18. C II-514.51 nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.



Şekil 4.19. C II-514.51 nm, Normalize Gauss analizi.

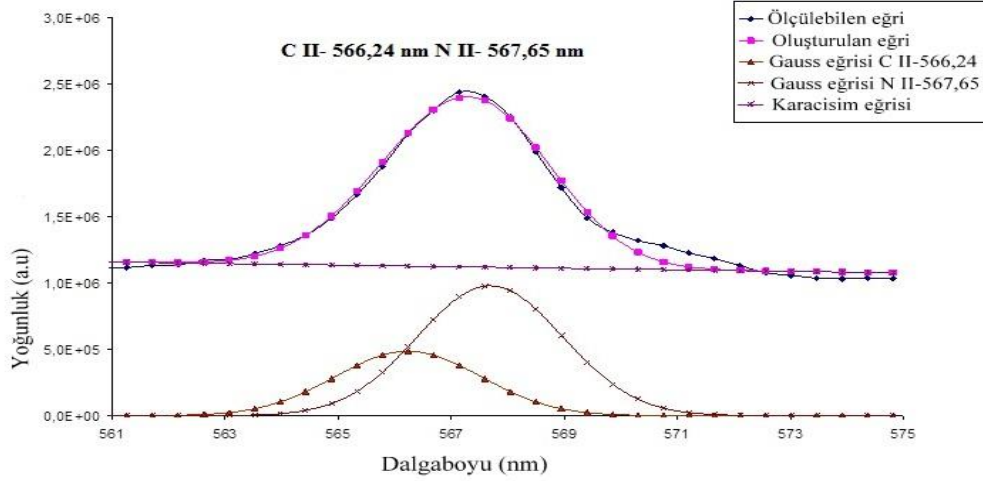
Gauss Modeli:  $I = N \cdot e^{-(\lambda-b)^2/2 \cdot \sigma^2}$

Katsayısı:  $N = 627470.98$ ,  $b = 514.40899$ ,  $\sigma = 1.4111199$

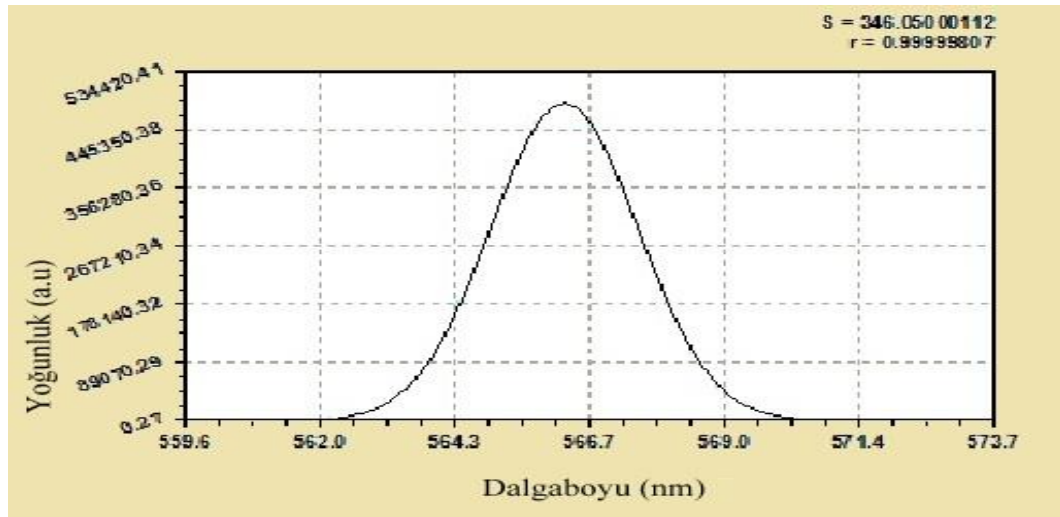
Çizelge 8. C II-514.51 nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri

Molekül Adı (nm)	Hız (m/s)	Zaman (ns)	İvme (m/s <sup>2</sup> )	Kuvvet (N)	Basınç (N/m <sup>2</sup> )
C II-514.51	968.340	10	$9.683 \times 10^{10}$	$1.930 \times 10^{-15}$	$1.708 \times 10^{-7}$

C atomunun uyarılmış  $2s2p(^3P^0) \rightarrow 4P$  seviyesinden, alt seviye olan  $2s2p(^3P^0)3s \rightarrow 4P^0$ 'e geçişi ile yayımladığı fotonun dalgaboyu 514.51 nm'dir. Bu yayınlara ait spektral dağılımın algılanan, uyarılan ve fit edilen değerleri Şekil 4.18. ve 4.19.'da gösterilmiştir. Bu fitlerden hesaplamalar sonucu elde edilen değerler Çizelge 8.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.20. C II-566.2nm, N II-567.65nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.



Şekil 4.21. C II-566.2nm, N II-567.65nm, Normalize Gauss analizi.

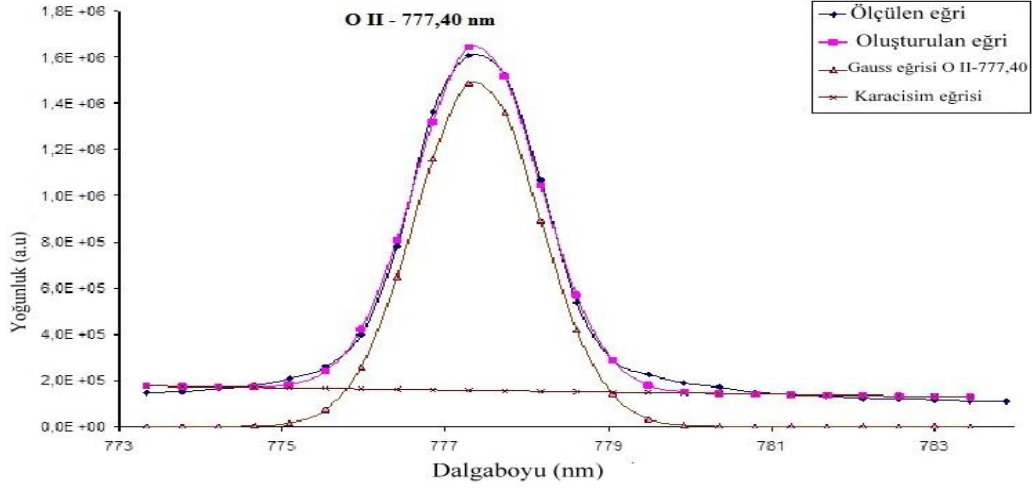
$$\text{Gauss Modeli: } I = N \cdot e^{-(\lambda-b)^2/2\cdot\sigma^2}$$

$$\text{Katsayısı: } N = 485743.99, b = 566.23336, \sigma = 1.2868489$$

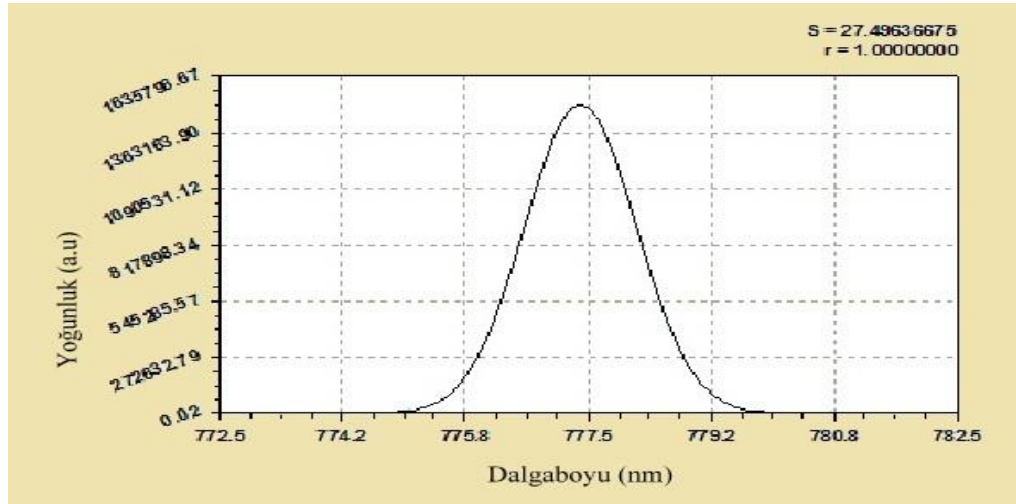
Çizelge 9. C II-566.24 nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri

Molekül Adı (nm)	Hız (m/s)	Zaman (ns)	İvme (m/s <sup>2</sup> )	Kuvvet (N)	Basınç (N/m <sup>2</sup> )
C II-566.24	802.195	10	8.021x10 <sup>10</sup>	1.599x10 <sup>-15</sup>	1.415x10 <sup>-7</sup>

C atomunun uyarılmış  $2s2p(^3P^0)3p\ 4S$  seviyesinden, alt seviye olan  $2s2p(^3P^0)3s\ 4P^0$  geçişi ile yayımladığı fotonun dalgaboyu 566.24 nm'dir. Bu yayınlara ait spektral dağılımın algılanan, uyarlanan ve fit edilen değerleri Şekil 4.20. ve 4.21.'de gösterilmiştir. Bu fitlerden hesaplamalar sonucu elde edilen değerler Çizelge 9.'da gösterilmiştir.



Şekil 4.22. O II-777.40 nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.



Şekil 4.23. O II-777.40 nm, Normalize Gauss analizi.

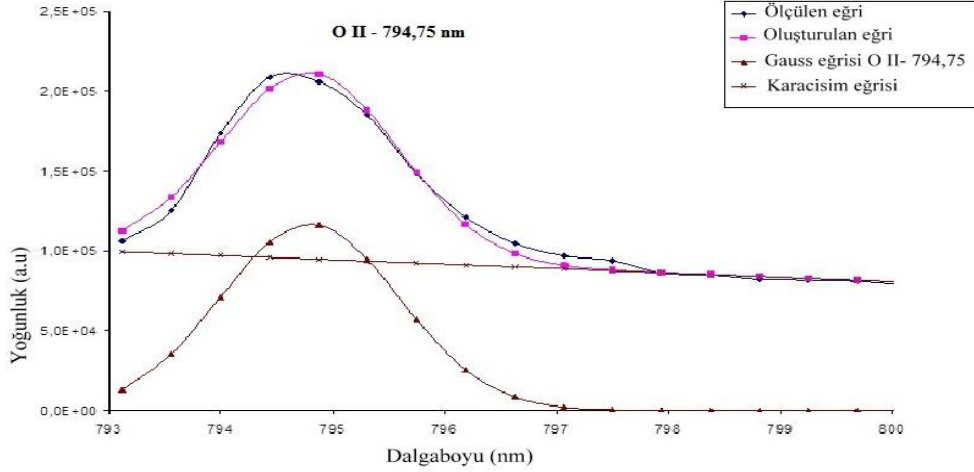
$$\text{Gauss Modeli: } I = N \cdot e^{-(\lambda-b)^2/2 \cdot \sigma^2}$$

$$\text{Katsayısı: } N = 1501423.3, b = 777.3952, \sigma = 0.75950303$$

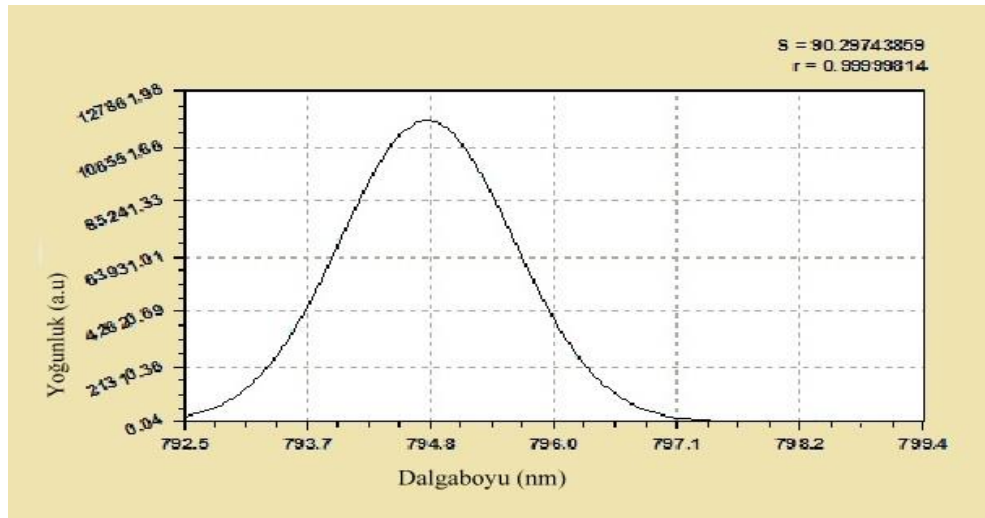
Çizelge 10. O I-777.40 nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri

Molekül Adı (nm)	Hız (m/s)	Zaman (ns)	İvme (m/s <sup>2</sup> )	Kuvvet (N)	Basınç (N/m <sup>2</sup> )
O I-777.40	344.854	10	3.448x10 <sup>10</sup>	1.827x10 <sup>-15</sup>	1.617x10 <sup>-7</sup>

O atomunun uyarılmış  $2s^2 2p^3 ({}^4S^0) 3p \ 5P$  seviyesinden, alt seviye olan  $2s^2 2p^3 ({}^4S^0) 3s \ 5S^0$ 'e geçişi ile yayımladığı fotonun dalgaboyu 777.40 nm'dir. Bu yayımlara ait spektral dağılımın algılanan, uyarlanan ve fit edilen değerleri Şekil 4.22. ve 4.23.'te gösterilmiştir. Bu fitlerden hesaplamalar sonucu elde edilen değerler Çizelge 10.'da gösterilmiştir.



Şekil 4.24. O II-794.75 nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.



Şekil 4.25. O II-794.75 nm, Normalize Gauss analizi.

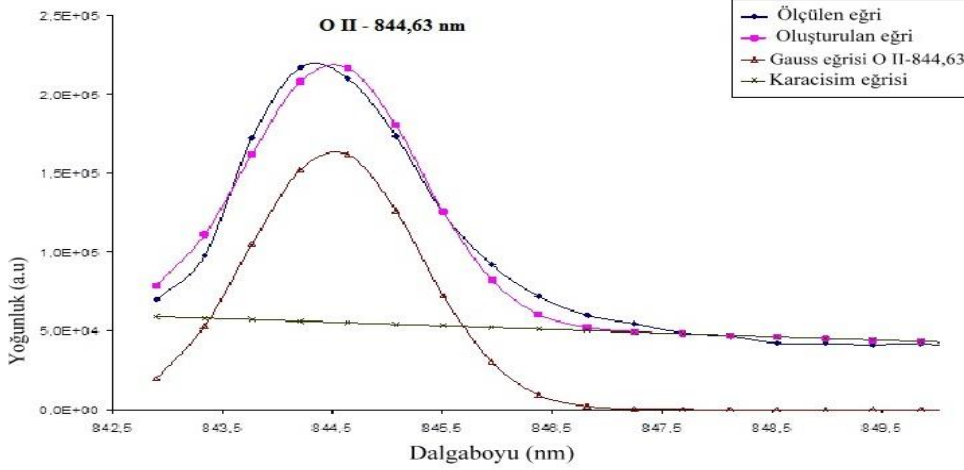
$$\text{Gauss Modeli: } I = N \cdot e^{-(\lambda-b)^2/2\cdot\sigma^2}$$

$$\text{Katsayı: } N=116693.83, b = 794.7946, \sigma = 0.798857$$

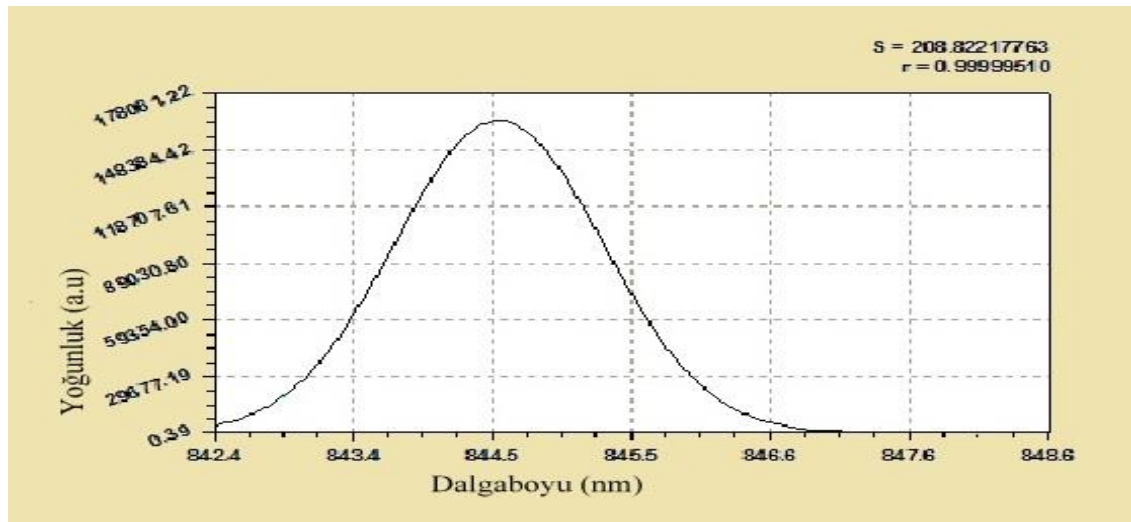
Çizelge 11. O II-794.75 nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri

Molekül Adı (nm)	Hız (m/s)	Zaman (ns)	İvme (m/s <sup>2</sup> )	Kuvvet (N)	Basınç (N/m <sup>2</sup> )
O II-794.75	354.782	10	3.547x10 <sup>10</sup>	1.879x10 <sup>-15</sup>	1.663x10 <sup>-7</sup>

O atomunun uyarılmış  $2p^2(^3P)3s^2P$  seviyesinden, alt seviye olan  $2s2p(^1P^0)3d^2P^0$ 'e geçişi ile yayımladığı fotonun dalgaboyu 794.75 nm'dir. Bu yayınlara ait spektral dağılımın algılanan, uyarlanan ve fit edilen değerleri Şekil 4.24. ve 4.25.'te gösterilmiştir. Bu fitlerden hesaplamalar sonucu elde edilen değerler Çizelge 11.'de gösterilmiştir.



Şekil 4.26. O II-844.63 nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.



Şekil 4.27. O II-844.63 nm, Normalize Gauss analizi.

$$\text{Gauss Modeli: } I = N \cdot e^{-(\lambda-b)^2/2 \cdot \sigma^2}$$

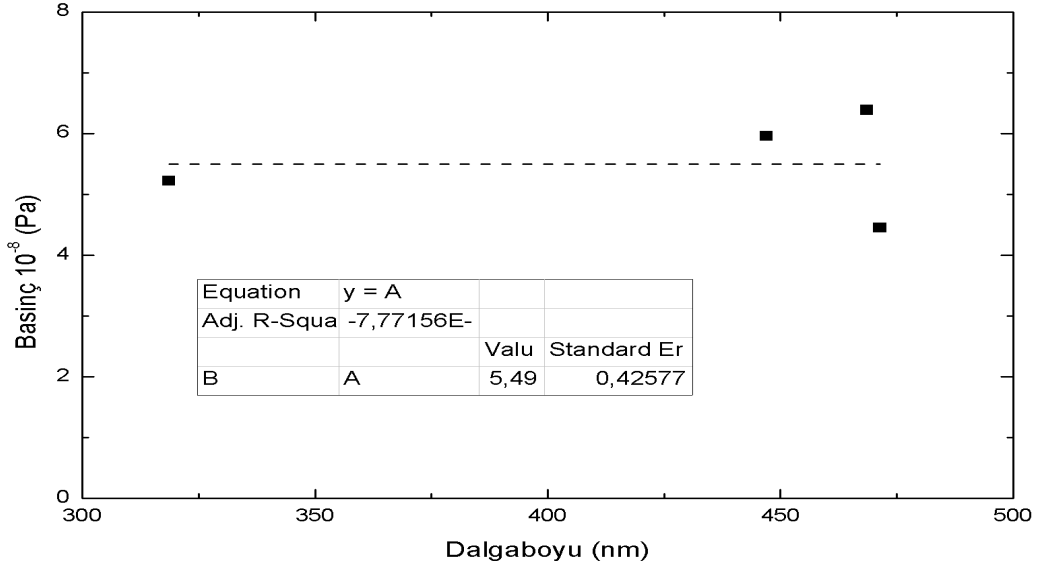
$$\text{Katsayısı: } N=164137.18, b = 844.51193, c = 0.78198578$$

Çizelge 12. O II- 844.63 nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri

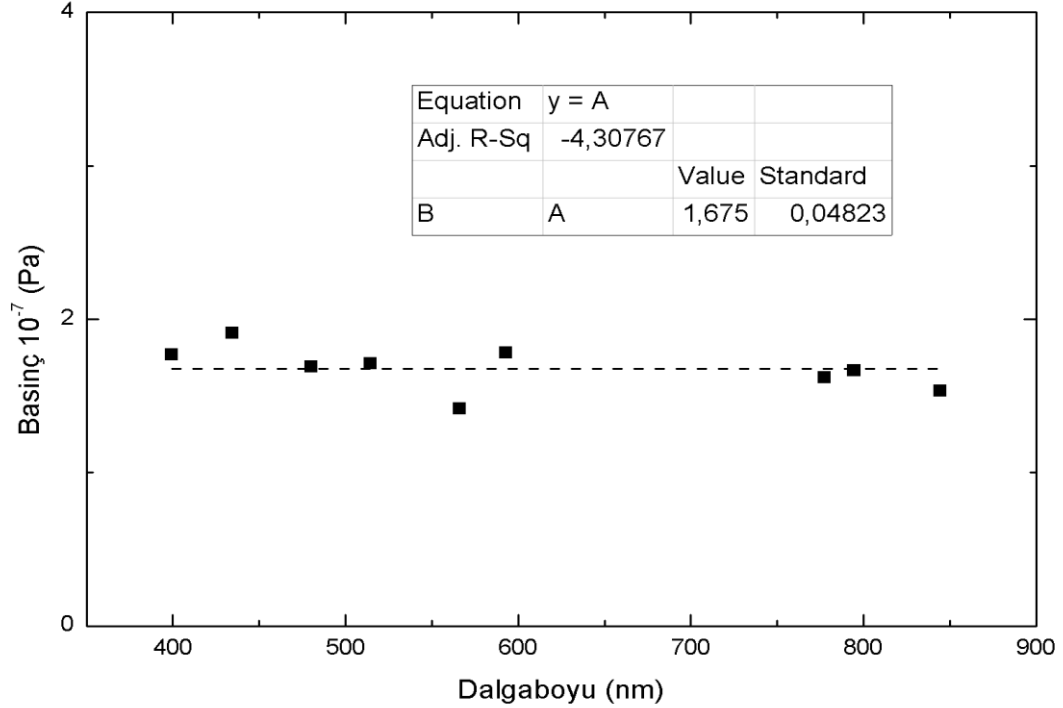
Molekül Adı (nm)	Hız (m/s)	Zaman (ns)	İvme (m/s <sup>2</sup> )	Kuvvet (N)	Basınç (N/m <sup>2</sup> )
O I-844.63	326.844	10	3.268x10 <sup>10</sup>	1.732x10 <sup>-15</sup>	1.532x10 <sup>-7</sup>

O atomunun uyarılmış  $2s^2 2p^3 ({}^4S^0) 3p \ 3P$  seviyesinden, alt seviye olan  $2s^2 2p^3 ({}^4S^0) 3s \ 3S^0$ 'e geçişi ile yayımladığı fotonun dalgaboyu 844.63 nm'dir. Bu yayınlara ait spektral dağılımın algılanan, uyarılan ve fit edilen değerleri Şekil 4.26. ve 4.27.'de gösterilmiştir. Bu fitlerden elde edilen hesaplamalar Çizelge 12.'de gösterilmiştir.

Elde edilen veriler ile He gazının ve havanın dalgaboyu ile basınçları arasındaki ilişkiyi gösteren grafikler Şekil 4.28. ve 4.29’da gösterilmiştir.



Şekil 4.28. He gazının dalgaboyu- basınç grafiği.



Şekil 4.29. Havanın dalgaboyu- basınç grafiği.

## **BÖLÜM 5 SONUÇ VE ÖNERİLER**

Çalışmamızda, LIBS (Lazer Uyarımlı Plazma Spektroskopisi) yöntemi ile He gazı ve havada lazerle oluşturulmuş plazmanın spektral analizlerinin bulunup her bir molekülün hızları ve basınçlarının bulunması amaçlanmıştır.

Lazer uyarımlı plazma spektroskopisi (LIBS), malzeme analizi ve ortam bileşenlerinin belirlenmesinde kullanılan analitik analizlerinden biridir. Bu yöntemde yüksek güçlü lazer darbesi, katı, sıvı veya gaz halinde bulunan hedefe optik bileşenler kullanılarak keskin bir odak oluşturulacak şekilde gönderilmekte ve yüksek sıcaklıklı, yüksek elektron yoğunluklu bir plazma üretilmektedir. Plazmadan yayılan ışının spektroskopik analizi ile de bileşenin geçici ve diğer özelliklerinin tespiti gerçekleştirilir.

Bu çalışmada LTE şartlarını kabul edilip, deneysel düzeneden elde edilen verilere ait analiz sonuçları kullanılmıştır. Helyum ve hava plazması spektrumlarından elde edilen eğrilerin, Gauss dağılımına uygunluğu grafikler ile gösterilmiştir. Bu değerler eğrilerin Gauss dağılımına son derece uygun olduğunu göstermektedir. Elde edilen katsayılardan, her bir dağılım ve bileşen için parçacıklara ait hız hesapları yapılmıştır. Parçacıkların hız değerlerinden, plazma başlangıcındaki basınç değerleri bulunmuştur. Helyum gazı ve havada oluşturulan plazmaya ait analizler, plazma içindeki parçacıkların hızlarının ultrasonik değerlere ulaştığını göstermiştir, bu hız değerleri literatür ve teorik değerler ile örtüşmektedir. Ayrıca hesaplamalar sonucunda elde edilen basınç değerlerinin helyum için  $5-6 \times 10^{-6}$  Pa ve hava için  $\sim 1.8 \times 10^{-7}$  Pa olduğu belirlenmiştir, bu değerlerin fiziki boyutlara ve teorik değerlere uygun olduğu söylenebilir.

Sonuç olarak, literatürde olmayan deneysel bir düzeneden elde edilen tayf eğrilerinin analizleri yapılarak, sistemin ve hesap yöntemlerinin doğru olduğu gösterilmiştir.

Bu çalışmadan sonra yapılacak çalışmalarda farklı ortamlar ve malzeme bileşenlerinin analizlerinde LIBS yöntemi kullanımının daha geliştirilmesi ve hassasiyetinin artırılması yönünde olabilir.

## KAYNAKLAR

- Alcock, A.J., DeMichelis C. ve Richardson, M.C., 1969. Wavelength Dependence Of Laser-Induced Gas Breakdown Using Dye Lasers. *Appl. Phy. Lett.*, 15 (2): 72-74.
- Belyaev, E.B., Godlevski, A.P. ve Kopytin, Y.D., 1978. Laser Spectrochemical Analysis of Aerosols. *Sov.J.Quant.Electron*, 8(12): 1459-1463.
- Browner, R. F. ve Boorm, A. W., 1984. Sample Introduction: The Achilles' Heel of Atomic Spectroscopy. *Anal. Chem.*, 56 (7): 786A-798A.
- Brueck, S.R.J. ve Kildal, H., 1981. Laser-Induced Dielectric Breakdown in Cryogenic Liquids. *J. Appl. Phys.*, 52 (2): 1004-1009.
- Busher, H., Thomlinsen, R. ve Damon, R., 1965. Frequency Dependence of Optically Induced GAS Breakdown. *Phys. Rev. Lett.*, 15 (22): 847-849.
- Cadwell, L., Belliveau, J., Huvwell, L. ve Griffin, H., 1986. LIBS vs TRELIBS - The Relative Merits Of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Versus Time Resolved Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Remote Sensing*, 644(1): 16-18.
- Cheng, E.A.P., Fraser, A.D. ve Eden, J.G., 1991. Detection of Trace Concentrations of Column III and V Hydrides by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Appl.Spec.*, 45 (6): 949- 952.
- Chyiek, P, Jarzembski, M.A., Srivastava, V. ve Pinnick, R.G., 1990. Pressure Dependence of The Laser-Induced Breakdown Thresholds of Gases And Droplets. *Appl., Opt.*, 29 (15): 2303-2306.
- Cremers, D.A., 1987. The Analysis of Metals at a Distance Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Appl.Spectros.*, 41 (4): 572-579.
- Cremers, D.A. ve Radziemski, L.J., 1983. Detection of Chlorine and Fluorine in Air by Laser-Induced Breakdown Spectrometry. *Anal.Chem.*, 55: 1252-1256.
- Cremers, D.A., Radziemski, L.J. ve Loree, T.R., 1984. Spectrochemical Analysis of Liquids Using the Laser Spark. *Appl. Spect.*, 38 (5): 721-729.

- Cremers, D.A. ve Radziemski, L.J., 1985. Direct Detection of Beryllium on Filters Using the Laser Spark. *Appl. Spect.*, 39 (1): 57-63.
- Demtröder, W., 2008. *Laser Spectroscopy* (4th ed.). Springer, Berlin-Heidelberg, 473 p.
- Giacomo, A., 2003. Experimental Characterization of Metallic Titanium-Laser Induced Plasma By Time and Space Resolved Optical Emission Spectroscopy. *Spectrochimica Acta B*, 58 (1): 71-83.
- Griem, H.R., 1963. Validity of Local Thermal Equilibrium in Plasma Spectroscopy. *Phys.Rev.*, 131 (3): 1170-1176.
- Hohreiter, V., Carranza J.E. ve Hahn, D.W., 2004. Temporal Analysis of Laser-Induced Plasma Properties as Related to Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta B*, 59 (3): 327-333.
- Kokkoz, A.F., Shemanin, V.G. ve Shugurov, G.S., 1992. A Laser-Spark Heavy Metal Analyzer. *Measurement Techniques*, 35 (7): 819-824.
- Kurt M., 2007. Time Resolved Spectroscopy of Laser-Induced Air Plasma. PhD Dissertation (Doktora Tezi). Middle East Technical University, Ankara, Türkiye.
- Kirchhoff, G. ve Bunsen, R., 1860. Chemical Analysis by Observation of Spectra. *Annalen der Physik und der Chemie*, 186 (6): 161-189.
- Kyuseok S., Cha, H. ve Lee, J., 1999. Investigation of the Line-Broadening Mechanism for Laser-Induced Copper Plasma by Time-Resolved Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Microchemical Journal*, 63 (1): 53-60.
- Loree, T.R. ve Radziemski, L.J., 1981. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Time-Integrated Applications. *Plasma Chem. Plasma Process.*, 1 (3): 271-280.
- Maker, P.D., Terfiune, R.W. ve Savage, C.W., 1963. Optical Third Harmonic Generation in Various Solids and Liquids. *Proceedings of the Third International Quantum Electronics Conference*, Paris.
- Margoshes, M., Rasberry, S.D. ve Scribner, B.F., 1967. Laser Probe Excitation in Spectrochemical Analysis I: Characteristics of the Source. *Appl.Spect*, 21(2): 92-99.

- Marich, K.W., Treytl, W.J., Hawley, J.G., Peppers, N.A., Myers, R.E. ve Glick, D., 1974. Improved Q-Switched Ruby Laser Microprobe for Emission Spectroscopic Element Analysis . *J. Phys. E*, 7 (10): 830-834.
- Minck, R.W., 1964. Optical Frequency Electrical Discharges in Gases. *J.Appl.Phys.*, 35 (1): 252-254.
- Moenke, H. ve Moenke-Blankenburg, L., 1973. *Laser Microspectral Analysis*, New York: A. Hilger, London and Crane, Russak and Co., Inc. 253 p.
- Olesik, J. W., 1991. Elemental Analysis Using ICP-OES and ICP/MS. *Anal. Chem.*, 63 (1): 12A-21A.
- Ottesen, O.K., Wang, J.F.C. ve Radziemski, L.J., 1989. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry as a Detector for Micellar Liquid Chromatography: Speciation of Alkyltin Compounds. *Appl.Spec.*, 43 (6): 967-976.
- Radziemski, L.J. ve Cremers, D.A., 1989. *Laser Induced Plasmas and Applications*, New York, Marcel Dekker. Inc. 464 p.
- Radziemski, L.J., Cremers, D.A. ve Loree, T.R., 1983. Detection of Beryllium By Laser-Induced-Breakdown Spectroscopy. *Spectrochimica Acta B*, 38 (1): 349-355.
- Radziemski, L.J., Loree, T.R. ve Hoffman, M., 1983. Time-Resolved Laser-Induced Breakdown Spectrometry of Aerosols. *Anal. Chem.*, 55 (8): 1246-1252.
- Raizer, Y.P., 1977. *Laser Induced Discharge Phenomena*. New York, Consultants Bureau. 366 p.
- Rosen, D.I. ve Weyl, G., 1987. Laser-Induced Breakdown in Nitrogen and The Rare Gases at 0.53 and 0.357 $\mu$ m. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 20 (10): 1264-1276.
- Santagata, A., Di Trolio, A., Parisi G.P. ve Larciprete, R., 2005. Space and Time Resolved Emission Spectroscopy of Sr<sub>2</sub>FeMoO<sub>6</sub> Laser-Induced Plasma. *Applied Surface Science*, 248 (1): 19-23.
- Schneider, R.W., 1981. Combustion Applications of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. 13th Ann. Electro-Opt. Laser Conf. Anaheim, California.

- Strieker, J. ve Parker, J.G., 1982. Experimental Investigation of Electrical Breakdown in Nitrogen and Oxygen Induced by Focused Laser Radiation at 1.064  $\mu$ . *Appl. Phys.*, 53 (2): 851-855.
- Tambay, R., Sovishesha, M., Kumar, V. ve Thareja, R.K., 1991. Laser-Induced Air Breakdown Using 0.355, 0.532, and 1.06  $\mu$ m Radiation. *Pramana- J.Phys.*, 37 (2): 163-166.
- Tambay, R. ve Thareja, R.K., 1991. Laser-Induced Breakdown Studies of Laboratory Air at 0.266, 0.355, 0.532, and 1.06  $\mu$ m. *J. Appl. Phys.*, 70 (5): 2890-2892.
- Wachter, J.R. ve Cremers, D.A., 1987. Determination of Uranium in Solution Using Laser-Induced Breakdown Spectrometry. *Appl. Spect*, 41(6): 1042-1048.

Çizelge 1. He I-318.72 nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri.....	27
Çizelge 2. He I-447.13 nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri.....	28
Çizelge 3. He I-468.57 – 471.44'nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri..	29
Çizelge 4. N II-399.50 nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri.....	30
Çizelge 5. N II-434.56 nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri.....	31
Çizelge 6. N II-480.32 nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri.....	32
Çizelge 7. N II-593.17 nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri.....	33
Çizelge 8. C II-514.51 nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri.....	34
Çizelge 9. C II-566.24 nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri.....	35
Çizelge 10. O I-777.40 nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri.....	36
Çizelge 11. O I-794.75 nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri.....	37
Çizelge 12. O I-844.63 nm'nin hız, ivme, kuvvet ve basınç değerleri.....	38

Şekil 1.1. Bir LPS sürecinin zamanlaması: (a) plazma ateşlenmesi (b) Bremsstrahlung foton ışınlanması ve serbest-bağlı geçişlerden kaynaklı geniş bant emisyonu (c) bağlı-bağlı geçişlerden kaynaklı çizgi emisyonu.....	7
Şekil 1.2. (a) Monokromatik emisyon çizgisinin Doppler kayması, (b) absorpsiyon çizgisi.....	10
Şekil 1.3. Gauss profili.....	13
Şekil 1.4. Voigt profili.....	13
Şekil 3.1 LIBS'in deneysel şematik gösterimi.....	19
Şekil 3.2. Lazer darbesinin eşik konumu.....	21
Şekil 3.3. Lazer tetikleme, plazma yaşam süresi ve spektrometre tetikleme süresi.....	22
Şekil 3.4. Spektrogramun diferansiyel edinimi.....	22
Şekil 4.1. Lazer ile uyarılmış He-plazma çizgileri.....	23
Şekil 4.2. Lazer ile uyarılmış Hava-plazma çizgileri.....	24
Şekil 4.3. Tipik bir hava plazma spektrum analizindeki iç içe geçmiş bileşenlerin ayrılma tekniği.....	25
Şekil 4.4. He I-318.72 nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.....	27
Şekil 4.5. He I-318.72 nm, Normalize Gauss analizi.....	27
Şekil 4.6. He I-447.13 nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.....	28
Şekil 4.7. He I-447.13 nm, Normalize Gauss analizi.....	28
Şekil 4.8. He I-468.57 – 471.44nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.....	29
Şekil 4.9. He I-468.57 – 471.44nm, Normalize Gauss analizi.....	29
Şekil 4.10. N II-399.50nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.....	30
Şekil 4.11. N II-399.50nm, Normalize Gauss analizi.....	30

Şekil 4.12. N II-434.56-444.70 nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.....	31
Şekil 4.13. N II-434.56-444.70 nm, Normalize Gauss analizi.....	31
Şekil 4.14. N II-478.81-480.32 nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.....	32
Şekil 4.15. N II-478.81-480.32 nm, Normalize Gauss analiz.....	32
Şekil 4.16. N II-593.17-594.16 nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.....	33
Şekil 4.17. N II-593.17-594.16 nm Normalize Gauss analizi.....	33
Şekil 4.18. C II-514.51 nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.....	34
Şekil 4.19. C II-514.51 nm, Normalize Gauss analizi.....	34
Şekil 4.20. C II-566.2nm, N II-567.65nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.....	35
Şekil 4.21. C II-566.2nm ,N II-567.65nm, Normalize Gauss analizi.....	35
Şekil 4.22. O II-777.40 nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.....	36
Şekil 4.23. O II-777.40 nm, Normalize Gauss analizi.....	36
Şekil 4.24. O II-794.75 nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.....	37
Şekil 4.25. O II-794.75 nm, Normalize analizi.....	37
Şekil 4.26. O II-844.63 nm, Gauss dağıtımında gözlenen veri.....	38
Şekil 4.27. O II-844.63 nm, Normalize Gauss analizi.....	38
Şekil 4.28. He gazının dalgaboyu- basınç grafiği.....	39
Şekil 4.29. Havanın dalgaboyu- basınç grafiği.....	39

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Demet ÇALIŞKAN  
Doğum Yeri : Kadıköy  
Doğum Tarihi : 27.01.1987

### EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniveristesi  
Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü  
2011

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim  
2014

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

### BİLİMSEL FAALİYETLERİ

Proje Adı: Nano-Yapı Üretimine Uygun Morötesi Lazer Kaynağı  
Üretimi

Proje Kodu ve Kurum: Sanayi ve Ticaret Bakanlığı 00716.STZ-2010-2

Projedeki Görevi: Araştırmacı

### İLETİŞİM

E-posta Adresi: demet\_caliskan@hotmail.com