

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**YENİ MAKROMOLEKÜLER HEKZAKÜKÜRT KATKILI  
HEKZA-FTALOSİYANİN-HEKZAÇİNKO(II) BİLEŞİĞİNİN  
ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**Mehmet Ali ÖZDAĞ**

**FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2008**

**Her hakkı saklıdır**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### YENİ MAKROMOLEKÜLER HEKZAKÜKÜRT KATKILI HEKZA-FTALOSİYANİN-HEKZAÇİNKO(II) BİLEŞİĞİNİN ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

Mehmet Ali ÖZDAĞ

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ELMALI

Bu tez çalışmasında “Yeni Makromoleküler Hekzakükürt Katkılı Hekza-Ftalosiyanın-Hekzaçinko(II) Bileşiği” nin çizgisel olmayan optik özellikleri araştırılmıştır. İncelenen malzemenin yapısında 6 adet birbirine bağlı Zn metali ile koordine edilmiş ftalosiyanın vardır. Çizgisel olmayan optik özellikler açık ve kapalı yarık Z-tarama deneyi ile araştırılmıştır. Bu deneyler yapılırken Nd:YAG lazerinin ikinci harmoniği olan 532 nm dalgaboyu kullanılmıştır. Malzemenin farklı güçlerde açık yarık Z-tarama deneyleri yapılmıştır. Örnek güçlü çizgisel olmayan soğurma gösterdiği için, optik sınırlama özellikleri açık yarık Z-tarama tekniği ile detaylı olarak incelenmiştir. Elde edilen deneysel veriler en küçük kareler algoritması ile fit edilerek optik sınırlama parametreleri bulunmuştur. Bulunan parametreler literatürdeki benzer malzemeler ile karşılaştırılmış ve yorumlanmıştır.

**Ocak 2008, 48 Sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Çizgisel olmayan optik, optik sınırlama, Z-tarama, Ftalosiyanın

## ABSTRACT

Master Thesis

### INVESTIGATION OF NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF NOVEL SUPRAMOLECULAR HEZA-PHTHALOCYANINATO-HEXAZINC(II) WITH HEXYLTHIO SUBSTITUENTS

Mehmet Ali ÖZDAĞ

Ankara University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ayhan ELMALI

In this thesis, nonlinear optical properties of “Novel Supramolecular Heza-Phthalocyaninato-Hexazinc(II) With Hexylthio Substituents” was investigated. Nonlinear optical properties was investigated with open aperture Z-scan and close aperture Z-scan experiments. In these experiments the second harmonic ( 532 nm ) of the Q-switch Nd:YAG laser is used. Z-scan experiments with different input power have also been carried out. The obtained experimental results are fitted to the theoretical models to determine the optical limiting properties. Extracted parameters are compared and discussed with different Zinc substituted phthalocyanine compounds in literature.

**January 2008, 48 pages**

**Key Words:** Nonlinear optics, Optical limiting, Z-scan, Phthalocyanine

## TEŞEKKÜR

Çalıőmalarımı yönlendiren, araőtırmalarımın her aőamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek akademik ortamda olduğu kadar sosyal iliőkilerde de engin fikirleriyle yetiőme ve geliőmeme katkıda bulunan danışman hocam sayın Prof. Dr. Ayhan ELMALI'ya, çalıőmalarım sırasında önemli katkılarda bulunan ve tecrübesi ile beni yönlendiren sayın Yrd. Doç. Dr. Gül Yağlıoğlu'na, Doç. Dr. Hüseyin Ünver'e; deneysel çalıőmalarım sırasında fikir alışveriőinde bulunduğum Araő. Gör. Mustafa Yüksek ile Optik Malzemeler Araştırma Grubunda çalıőan tüm değerli çalışma arkadaşlarıma ve bu tez çalıőmasının tamamlanmasında en büyük katkıya sahip değerli anneme ve babama maddi, manevi tüm desteklerini esirgemedikleri için teşekkür ederim.

Mehmet Ali ÖZDAĞ

Ankara, Ocak 2008

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER DİZİNİ .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	2
2.1 Çizgisel ve Çizgisel Olmayan Optik.....	2
2.2 Çizgisel Olmayan Soğurma .....	6
2.2.1 İki foton soğuması .....	6
2.2.2 Ardışık foton soğurması .....	7
2.2.3 Serbest taşıyıcı soğurması.....	9
2.2.4 İki foton yardımcı uyarılmış durum soğurması .....	10
2.2.5 Doymuş soğurulma .....	10
2.3 Optik Sınırlama .....	11
2.4 Z-Tarama Tekniği .....	13
2.4.1 Açık yarık Z-tarama tekniği.....	15
2.4.2 Açık yarık Z-tarama grafiğinden optik sınırlamaya geçiş .....	16
2.4.3 Kapalı yarık Z-tarama tekniği .....	17
2.4.4 Z-Tarama Tekniği Deneysel Verilerinin Analizi.....	19
2.4.5 Açık yarık Z-tarama tekniği deney verilerinin analizi .....	22
2.4.6 Optik sınırlama parametrelerinin bulunması .....	26
2.5 Ftalosiyanınlar ve Optik Özellikleri .....	28
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	32
3.1 Örneğin Sentezi.....	32
3.2 Z-Tarama Deney Düzenegi.....	33
3.3 Çözeltilerin Hazırlanması .....	36

<b>4. BULGU ve YORUMLAR.....</b>	<b>37</b>
<b>4.1 UV –Vis Spektrumu .....</b>	<b>37</b>
<b>4.2 Z-Tarama Deney Verilerinin Analizi .....</b>	<b>38</b>
<b>5. SONUÇ ve TARTIŞMA.....</b>	<b>42</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>45</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>48</b>

## SİMGELER DİZİNİ

$\chi^{(1)}$	Birinci dereceden çizgisel olmayan alınganlık
$\chi^{(2)}$	İkinci dereceden çizgisel olmayan alınganlık
$\chi^{(3)}$	Üçüncü dereceden çizgisel olmayan alınganlık
$\vec{P}$	Elektriksel kutuplanma vektörü
$n_2$	Çizgisel olmayan kırılma indisi (esu)
$\gamma$	Çizgisel olmayan kırılma indisi ( $m^2/W$ )
$\beta$	İki foton soğurma katsayısı
$\beta_{eff}$	Çizgisel olmayan soğurma katsayısı
$\sigma$	Soğurma tesir kesiti
RSA	Ardışık foton soğurması
SA	Doymuş soğurma
$\kappa$	Uyarılmış durum soğurma tesir kesitinin taban durumdakine oranı
$F_{Sat}$	Optik sınırlamanın doyuma eriştiği noktadaki giriş enerji yoğunluğu
$I_0$	Odadaki şiddet
$\tau_{isc}$	Sistem içi geçiş süresi
Pc	Ftalosiyanın
$\omega_0$	Odadaki ışın yarıçapı
$z_0$	Işının kırınım uzunluğu
ns	Nanosaniye
nm	Nanometre
Nd:YAG	Neodymium-Doped Yttrium Aluminium Garnet
Azocalix_Zn	Hekzakükürt Katkılı Hekza-Ftalosiyanın-Hekzaçinko(II)

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 İki foton soğurmasının şematik diyagramı.....	7
Şekil 2.2 Triplet seviyeler arasında uyarılmış soğurmanın gerçekleştiği dört enerji seviyeli model .....	9
Şekil 2.3 Optik sınırlama grafiği .....	11
Şekil 2.4 Z-tarama deney düzeneyi şeması .....	15
Şekil.2.5 Açık yarık Z-tarama grafiği .....	16
Şekil.2.6 Optik sınırlama grafiği .....	17
Şekil 2.7.a Negatif kırılma indisli durum, b. Pozitif kırılma indisli durum .....	18
Şekil 2.8 $0.36 \text{ GW/cm}^2$ 'de PdPc'nin açık yarık Z-tarama grafiği .....	25
Şekil 2.9 Bir ftalosyanin sisteminde RSA'yı simule etmek için kullanılan enerji diyagramı .....	26
Şekil 2.10 $t\text{Bu}_4\text{PcInCl}$ ve $(t\text{Bu}_4\text{PcIn})_2\text{O}$ için giriş enerji yoğunluğunun normalize geçirgenliğe bağlı grafiği .....	28
Şekil 2.11 Ftalosyanin moleküler yapısı .....	29
Şekil 2.12 $\text{F}_{16}\text{PcTiO}$ , $\text{F}_{16}\text{PcZr(OH)}_2$ ...ve $\text{F}_{16}\text{PcInCl}$ 'in molekül yapısı .....	30
Şekil 2.13 $t\text{-Bu}_4\text{PcTiO}$ 'in molekül yapısı .....	31
Şekil 3.1 Azocalix_ZnPc kimyasal diyagramı .....	32
Şekil 3.2 Z-tarama deney düzeneyi şeması .....	33
Şekil 3.3 Quantel Brilliant Nd: Yag lazeri .....	33
Şekil 3.4 Aerotech Motorlu Kızak .....	34
Şekil 3.5 Stanford Research Boxcar .....	35
Şekil 3.6 Tektronix Osiloskop .....	35
Şekil 4.1 $2,45 \times 10^{-5}$ M lık çözeltinin 1 mm kuartz hücre içerisinde 400 ile 850 nm arasındaki soğurma spektrumu .....	37
Şekil 4.2 $1,45 \times 10^{-5}$ M lık çözeltinin 1 mm kuartz hücre içerisinde 400 ile 850 nm arasındaki soğurma spektrumu .....	38
Şekil 4.3 $2,45 \times 10^{-5}$ M Azocalix_ZnPc açık yarık Z-tarama grafiği .....	40
Şekil 4.4 $1,45 \times 10^{-5}$ M Azocalix_ZnPc açık yarık Z-tarama grafiği .....	40
Şekil 4.5 $2,45 \times 10^{-4}$ M Azocalix_ZnPc optik sınırlama grafiği .....	41
Şekil 4.6 $1,45 \times 10^{-5}$ M Azocalix_ZnPc optik sınırlama grafiği .....	41

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 $2,45 \times 10^{-5}$ M Azocalix_ZnPc fit değerleri .....	39
Çizelge 4.2 $1,45 \times 10^{-5}$ M Azocalix_ZnPc fit değerleri .....	39
Çizelge 5.1 Aurelien Auger <i>et al</i> (2003) hesapladıkları çizgisel olmayan optik katsayıları ve optik sınırlama parametreleri .....	43
Çizelge 5.2 Hanack <i>et al</i> (2003) hesapladıkları C <sub>60</sub> 'a ait çizgisel olmayan optik katsayıları ve optik sınırlama parametreleri .....	43

## 1. GİRİŞ

1960 yılında lazerin keşfi ile çizgisel olmayan optik konusundaki araştırmalar başlamış ve hızla ilerleyen bir bilim dalı halini almıştır.

Büyük çizgisel olmayan optik özellikler gösteren (NLO) organik malzemeler, hızlı tepki zamanları, geniş spektral aralıkları ve düşük üretim maliyetleri nedeni ile fotonik ve optoelektronik teknolojilerin geliştirilmelerinde çok önemli rol oynarlar. NLO gösteren organik malzemeler arasında en önemli gruplardan biri ftalosiyaninlerdir (Pc). Bu malzemeler, çizgisel olmayan optik, sıvı kristaller, lazer yazıcılarda fotoiletken madde olarak, elektrokronik aletlerde, gaz sensörlerinde ve foto-dinamik kanser terapileri (fotosentezleyici olarak) gibi çok sayıda yüksek teknoloji alanlarında pratik uygulamalara ve/veya potansiyel uygulama alanlarına sahiptir.

Optik sınırlayıcılar, genel olarak optik elemanları, optik sensörleri ve aynı zamanda insan gözünü şiddetli lazer atmalarından korumak için kullanılır. Optik sınırlayıcılar için kullanılan malzemelerin temel mekanizmaları, çizgisel olmayan soğurma veya çizgisel olmayan kırılmadır. Çizgisel olmayan soğurma gösteren malzemelerin optik sınırlayıcı olarak kullanımı daha etkin ve daha pratikdir.

Bu tez çalışmasında bir ftalosiyanin çeşidi olan heksakükürt katkılı hekza-ftalosiyanin -hekzaçinko(II) bileşiminin öncelikle optik sınırlama olmak üzere çizgisel olmayan optik özelliklerini incelemektir. Tez çalışması sırasında Q-Switch Nd:YAG lazerinin ikinci harmoniği (532 nm) kullanılarak, üçüncü dereceden çizgisel olmayan optik özellikleri belirleyen açık yarık ve kapalı yarık Z-tarama deneyleri yapılmıştır. Örneğın çizgisel olmayan optik soğurma gösterdiği bulunmuş ve optik sınırlama özellikleri araştırılmıştır.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1 Çizgisel ve Çizgisel Olmayan Optik

1875 senesinde John Kerr bazı malzemelerin güçlü elektrik alan altında çift kırıcı özellik gösterdiğini bulmuştur. 1960 senesinde Theodore Maiman tarafından lazerin icadıyla aynı fazlı ve şiddetli optik ışınım üretimi hiç olmadığı kadar yüksek seviyeye erişmiştir. Çok çeşitli sıradan ışık kaynaklarına oranla lazerler tek doğrultuda ilerleyen, düzgün, aynı fazlı, parlak, şiddetli ve tek dalgaboylu yüksek ışınlar verir. Kısaca çizgisel olmayan optik yüksek şiddetteki ışın ile maddenin etkileşmesinden dolayı ortaya çıkan bir bilim dalıdır. Lazer ışınının madde ile etkileşimi ile çok çeşitli yeni fiziksel etkiler keşfedilmiştir.

Sıradan ışık kaynaklarında elektrik kutuplanma vektörü  $\vec{P}$  uygulanan optik dalganın elektrik alanı  $\vec{E}$  ile çizgisel olarak değişmektedir.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2.1)$$

Burada  $\epsilon_0$  boş uzayın geçirgenliği,  $\chi$  ortamın elektriksel alınganlığıdır. Dolayısıyla değişik frekanslarda çok sayıda tek dalgaboylu kaynak bir ortama eş zamanlı olarak geldiğinde, yeni bir frekansta hiç bir aynı fazlı ışınım üretilmeyecektir.

Diğer bir özellik de optik bir dalganın soğurucu ortamda uğrayacağı şiddetteki zayıflamadır.  $I$  ışık şiddeti,  $z$  ilerleme doğrultusu,  $\alpha$  ortama özgü soğurma katsayısı olmak üzere;

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I \quad (2.2)$$

1960'ın başlarında yakut (*ruby*) lazerin keşfiyle yukarıda açıklanan bu durumlar köklü değişikliğe uğramıştır. 1961'de atımlı bir lazer piezoelektrik kristal bir örnek üzerine düşürüldüğünde, gönderilen ışının frekansının iki katında yeni bir ışın gözlemlenmiştir. Bu olaya ikinci harmonik türetimi denmektedir. Bu olayı optik toplam-frekans türetimi, fark-frekans türetimi, üçüncü harmonik türetimi olayları izlemiştir. Araştırmacılar gözlenen bu olayların ancak denklem 2.1'deki çizgisel terimin güç serisine açılmasıyla mantıklı bir açıklaması olabileceğini buldular.

Genel formda,

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \left[ \chi^{(1)} \vec{E} + \chi^{(2)} \vec{E} \vec{E} + \chi^{(3)} \vec{E} \vec{E} \vec{E} + \dots \right] \quad (2.3)$$

olarak gösterilir. Buradaki  $\mathbf{P}$  elektriksel kutuplanma vektörü,  $\chi^{(1)}$  birinci,  $\chi^{(2)}$  ikinci,  $\chi^{(3)}$  üçüncü dereceden çizgisel olmayan alınganlıktır.

İkinci olarak araştırmacılar  $\alpha$  soğurma katsayısının giriş şiddetine bağlı olarak değişkenlik gösterdiğini buldular.

Yüksek ışık şiddeti altında maddede doymuş soğurma (SA), ardışık foton soğurması (RSA) veya eş zamanlı olarak iki veya daha çok sayıda foton soğurması olabilir. Çoklu foton soğurması durumunda,

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2 - \gamma I^3 - \dots \quad (2.4)$$

şeklindedir.

Burada,  $\alpha$  tek foton soğurma katsayısı,  $\beta$  iki foton soğurma katsayısı,  $\gamma$  üç foton soğurma katsayısıdır.

Ayrıca çizgisel olmayan optikte üçüncü bir olgu da kırılma indisinin sabit olmamasıdır. Merkezi simetrik veya izotropik bir ortam için kırılma indisi,

$$n = n_0 + n_2 I \quad (2.5)$$

Burada  $n_0$  şiddetten bağımsız çizgisel kırılma indisi,  $n_2$  ise ışının şiddetiyle orantılı kırılma indisidir. Buradaki orantı katsayısı  $n_2$ 'ye çizgisel olmayan kırılma indisi denir. Eğer ışın şiddeti yeterince düşükse denklem 2.5'deki ikinci terim ihmal edilebilir. Çoğu çizgisel olmayan olayların temelini şiddete bağlı kırılma indisi oluşturmaktadır.

Çizgisel olmayan etkinin katılmasıyla klasik dalga denkleminin nasıl değişeceğini inceleyecek olursak; makroskopik manyetizmanın olmadığı, iletken olmayan, elektriksel olarak nötr bir ortamda dalga denklemi,

$$\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} = -\frac{\mathbf{K}}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{P}}{\partial t^2} \quad (2.6)$$

olarak verilir.

Burada,  $c = 3 \times 10^8$  m/s vakumda ışık hızı ve  $\mathbf{K}$  hangi birim sistemini kullandığınıza bağlı olarak,

$$K = \begin{cases} (\epsilon_0)^{-1} & (\text{SI}) \\ 4\pi & (\text{cgs}) \end{cases} \text{dir.}$$

Işığın şiddeti yeterince büyükse (örn. lazer) toplam kutuplanma

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_L + \mathbf{P}_{NL} \quad (2.7)$$

Burada  $\mathbf{P}_L$  çizgisel,  $\mathbf{P}_{NL}$  çizgisel olmayan kutuplanmadır.

Çizgisel kutuplanma eşitliğinin sağ tarafına alındığında, çizgisel olmayan kutuplanmanın ihmal edildiği çizgisel durumda dalga denklemi homojen hale gelir. Buradan, çizgisel olmayan kutuplanmanın bir kaynak gibi davranarak homojen olmayan durum yarattığı görülür.  $\frac{\partial^2 \mathbf{P}_{NL}}{\partial t^2}$  sıfırdan farklı olduğunda yükler ivmeli hareket yapacaktır ve Larmor'un teoremine göre ivmeli yükler elektromagnetik ışımaya yapar. Dolayısıyla gelen ışının frekansı malzeme içinde değişebilir, yeni frekansta ışınlar oluşabilir.

Malzeme üzerine Gaussyen dağılımlı bir dalga gönderildiğinde, malzemenin kırılma indisindeki değişim denklem 2.8'de ki gibi olacaktır.

$$n = n_0 + n_2^I I_0 \exp\left(\frac{-2r^2}{\omega^2}\right) \quad (2.8)$$

Kırılma indisinin şiddete bağlı olmasının bir sonucu kendinden odaklama (*self-focusing*) dır. Bu olay düzgün olmayan, enine şiddet dağılımlı bir ışın,  $\mathbf{n}_2$ 'si pozitif bir ortamdan geçerken gözlenir. Bu koşullar altında malzeme pozitif bir merceğe gibi davranır, malzemeye gelen ışınlar bir noktada toplanır. Bu durumda ışın, Gaussyen dağılımlı olduğunda, ışının merkezindeki şiddetin fazla olmasından ötürü daha büyük bir kırılma indisi görülür. 'Kendinden' denmesinin sebebi ışının malzemenin çizgisel olmayan tepkisiyle 'kendi' özelliklerini değiştirmesindedir.

Malzemenin şiddete bağlı kırılma indisindeki değişim negatif ( $\mathbf{n}_2 < 0$ ) ise merkezdeki kırılma indisi demet kenarındaki kırılma indisinden az olacaktır. Bu durumda ise malzeme gelen ışık demetini açıcı bir özellik gösterecektir. Buna da kendinden-açma (*self-defocusing*) denir.

Diğer bir kendinden olay da ışının ‘kendinden-tuzağa düşmesi’ (*self-trapping*)tir. Bu durumda ışın kendinden-odaklama olayı (ışını kapar) ve kırınım olayının (ışını açar) dengeye gelmesi ile sabit bir çapta yoluna devam eder. Kendinden-tuzağa düşme, ancak ışının gücü denklem 2.9’da tanımlanan kritik güce eşitse meydana gelir.

$$P_{cr} = \frac{\pi(0.61)^2 \lambda_0^2}{8n_0 n_2} \quad (2.9)$$

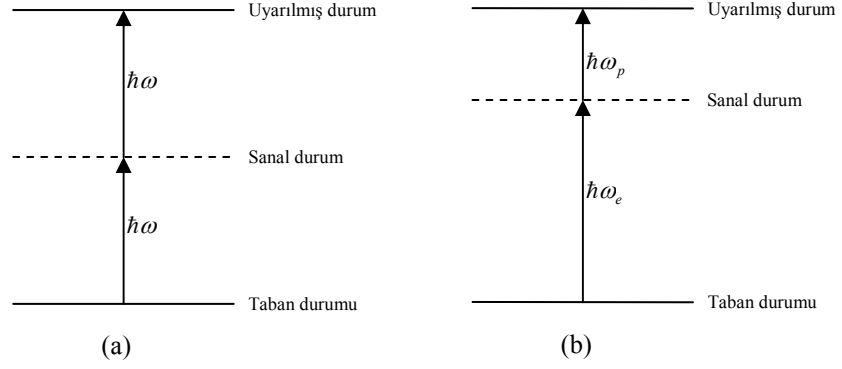
Burada  $\lambda_0$  lazer ışınının vakumdaki dalga boyudur. Kendiliğinden odaklama ise ancak ışının gücü  $P_{cr}$  den daha büyük olduğunda gözlenmektedir.

## 2.2 Çizgisel Olmayan Soğurma

Lazerden çıkan şiddetli, monokromatik bir ışın bir malzemenin optik özellikleri üzerinde önemli değişimler yaratabilir. Çizgisel olmayan soğurma, şiddete veya enerji yoğunluğuna bağlı olarak malzemenin geçirgenliğinde değişim yaratır. Yeterince yüksek şiddetlerde, bir malzemenin uyarılan moleküllerinin taban seviyesine inmeden birden fazla foton soğurma olasılığı artabilir. Lazerin icadından bu yana çok çeşitli malzemelerde eşzamanlı iki foton soğurmasının görülmesinin yanında çoklu foton soğurmasının ( $>2$ ) görülmesi de geniş çapta araştırılmıştır. Buna ek olarak şiddetli lazer ışınlarının yarattığı atom ve molekül sayılanma değişimi şiddetle birlikte azalan (doymuş) veya artan (ardışık foton soğurması) soğurmaya yol açabilmektedir (Tutt *et al.* 1993, Boyd 2003).

### 2.2.1 İki foton soğurması

İki foton soğurmasındaki (TPA) iki olası durum Şekil 2.1’de gösterilmiştir. Birincisinde  $2\omega$  frekansında rezonant bir ortamda  $\omega$  frekansında titreşen iki foton soğurulmaktadır. İkinci durumda  $\omega_e$  ve  $\omega_p$  frekanslarında iki optik alan mevcuttur. Birinci alanda  $\sim\omega_e$ , ikinci alanda  $\sim\omega_p$  frekanslı fotonlar soğurulacaktır. ‘e’ alt indisli ilk alan pompalama veya uyarma ışını, ‘p’ altindisli olan da prob ışını olarak düşünülebilir. Her iki durumda da ara seviye sanaldır. Dolayısıyla sistemde bu geçişlerin olabilmesi için iki foton eş zamanlı olarak soğurulmalıdır.



Şekil 2.1 İki foton soğurmasının şematik diyagramı

(a) TPA (b) Pompa-prob TPA

Tek ışınla iki foton soğurmasında (Şekil 2.1.a) çizgisel olmayan soğurma ani şiddetin karesiyle orantılıdır.

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2 \quad (2.10)$$

İki foton soğurma (TPA) katsayısı  $\beta$  malzemeyi karakterize eden makroskopik bir parametredir. Moleküler TPA özelliğini gösteren TPA soğurma tesir kesiti  $\sigma$  da sıkça kullanılmaktadır.  $\sigma$  ve  $\beta$  arasındaki ilişki,  $N$  sistemdeki molekül sayısı yoğunluğu,  $\hbar\omega$  gelen fotonların enerjisi olmak üzere,

$$\sigma_2 = \frac{\hbar\omega\beta}{N} \quad (2.11)$$

TPA katsayısı  $\chi^{(3)}$ 'ün imajiner kısmıyla ilişkilidir.

### 2.2.2 Ardışık foton soğurması

Ardışık foton soğurması (RSA) kısaca iki adımlı, ardışık tek-foton soğurma işlemidir. Ortamın gelen lazer ışığının enerjisine eşit enerji aralıklı çizgisel soğurması olduğu varsayılmaktadır. Belirli miktar molekül tabandan üst enerji seviyesine uyarıldığında

ikinci seviyedeki nüfuslanma ve şiddet, bir ve ikinci seviyeler arasındaki soğurma ve taban seviyesindeki moleküllerin sayısına bağlı olur.

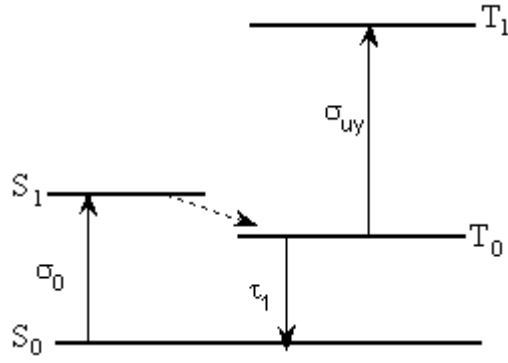
Eğer ikinci seviyeden üçüncü seviyeye olan soğurma katsayısı  $\sigma_{23}$ , birinci seviyeden ikinci seviyeye soğurma katsayısı  $\sigma_{12}$ 'den büyükse, moleküller ikinci enerji seviyesinden üçüncü seviyeye çizgisel olmayan bir geçiş yapabilirler. Uyarılmış durum tesir kesiti taban durumundakinden ne kadar büyükse ve uyarılmış durum ömrü ne kadar uzunsa çizgisel olmayan soğurma da o kadar daha etkindir.  $N_2 \sim \sigma_{12} \cdot I \cdot N_1$  olduğuna göre şiddet arttıkça  $N_2$  artmakta ve ardışık foton soğurması daha çok önem kazanmaktadır. Basit olarak  $N_1 \gg N_2$ ,  $N_3 \sim 0$  olduğu düşünülebilir. Böyle bir durumda şiddetteki azalma,

$$\frac{dI}{dz} = -\sigma_{12}(N_1 - N_2)I(z) - \sigma_{23}N_2I(z) \quad (2.12)$$

Buradaki  $\sigma_{23}$  uyarılmış durum soğurma tesir kesitidir. Ftalosyaninlerde ve türevlerinde ilk uyarılmış singlet seviyenin ömrü  $10^{-11}$ - $10^{-10}$  saniyedir.  $\sigma$ , lazer atım süresi ilk singlet uyarılmış seviyenin ömründen kısaysa singlet-singlet soğurma tesir kesitine (pikosaniye veya femtosaniye atımlı ise), atım süresi ilk singlet uyarılmış seviyenin ömründen uzunsa (nanosaniye atımlı) ve sistem içi geçiş kısaysa triplet-triplet soğurma tesir kesitine karşılık gelir.

Şekil 2.2'de  $S$  singlet seviyeleri,  $T$  triplet seviyeleri temsil etmektedir. Molekül  $S_1$ 'e uyarıldıktan sonra tekrar taban seviyesine dönebilir, ek bir foton soğurmasıyla  $S_2$  seviyesine uyarılabilir veya en düşük triplet seviye  $T_1$ 'e sistem içi geçiş yapabilir.

Ağır metal atomlarında (örn. ftalosyaninlerde merkezi atom ağırsa) spin yörünge etkileşmesi ile yasak olan sistem içi geçiş artırılabilir.  $T_1$  seviyesinin ömrü oldukça uzundur. Dolayısıyla molekül taban seviyesi  $S_0$ 'a dönmeden daha bir çok fotonu soğurabilir.



Şekil 2.2 Triplet seviyeler arasında uyarılmış soğurmanın gerçekleştiği dört enerji seviyeli model

Uyarılmış seviyenin ömrü gelen ışının atım süresinden daha uzunsa soğurma ve kırılma indisindeki değişimler enerji yoğunluğuna ( $J/cm^2$ ) bağlıdır, şiddete bağlı değildir. Dolayısıyla uzun üst seviye ömrüne sahip malzemelerde şiddetten ziyade enerji yoğunluğu sınırlanmaktadır. Optik aletlere gelebilecek hasar enerjiye bağlı olacağından enerjiyi sınırlamak daha istenen bir özelliktir (Shirk 2000).

RSA mekanizmasına ve bununla ilgili ısısal mercek ve saçılma etkilerine dayanan üç çeşit malzeme tipi vardır. Bu malzemeler (i) organik boya çözeltileri ve katkılı katılar (ii) fulleren çözeltileri (iii) organometalik bileşikler ve metal bileşikleridir. Ftalosyaninler organometalik bileşiklerdir. 532 nm’de nanosaniye (ns) ve pikosaniye (ps) lazer altında RSA mekanizması ile optik sınırlama yapmaktadırlar ( Flaherty *et al.* 2003, Chen *et al.* 2003).

### 2.2.3 Serbest taşıyıcı soğurması

Yarıiletkenlerde çizgisel soğurma ile üretilen serbest taşıyıcılar, fononlar yardımıyla iletkenlik bandındaki daha yüksek seviyelere soğurulabilir. Bu süreç “serbest taşıyıcı soğurması” olarak adlandırılır.

Şiddetteki azalma,

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_0 I - \sigma_c N_c(I) I \quad (2.13)$$

olarak verilir.

$N_c(I)$  şiddete bağlı taşıyıcı yoğunluğu,  $\sigma_c$  serbest taşıyıcı soğurma tesir kesitidir. Özellikle yarıiletkenlerde, kırmızıaltı dalgaboylarında lazer ışını altında serbest taşıyıcı soğurması önem kazanır.

#### 2.2.4 İki foton yardımcı uyarılmış durum soğurması

Bir malzeme etkin TPA yapıyorsa TPA'nın olduğu seviyeden daha üst seviyelere uyarılmış durum soğurması olabilir. Bu durum çok atamli molekülde ve yarıiletkenlerde gözlenmiştir. Bu durumda şiddetteki yola bağlı değişim,

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2 - \sigma NI \quad \text{olur.} \quad (2.14)$$

Burada  $\alpha$  safsızlıkların yarattığı çizgisel soğurma katsayısıdır.

#### 2.2.5 Doymuş soğrulma

Işığın şiddeti arttıkça iki foton, ardışık foton veya serbest taşıyıcı soğurmasıyla soğurmanın artacağı gözlemlenebilir ve aynı zamanda bu olayın tersi bir durum da gözlemlenebilir. Bu durum üst uyarılmış seviyenin doyuma gitmesinden ötürü gözlenir.

Hercher *et al.* (1967) üç enerji seviyesiyle doymuş soğurmanın genel bir analizini yapmışlardır. Durağan durum yaklaşımı altında, ölçülen soğurma katsayısı  $\alpha$ 'nın giriş şiddeti  $I$ 'ya bağlılığını  $I_{\text{Sat}}$  cinsinden çıkarmışlardır.

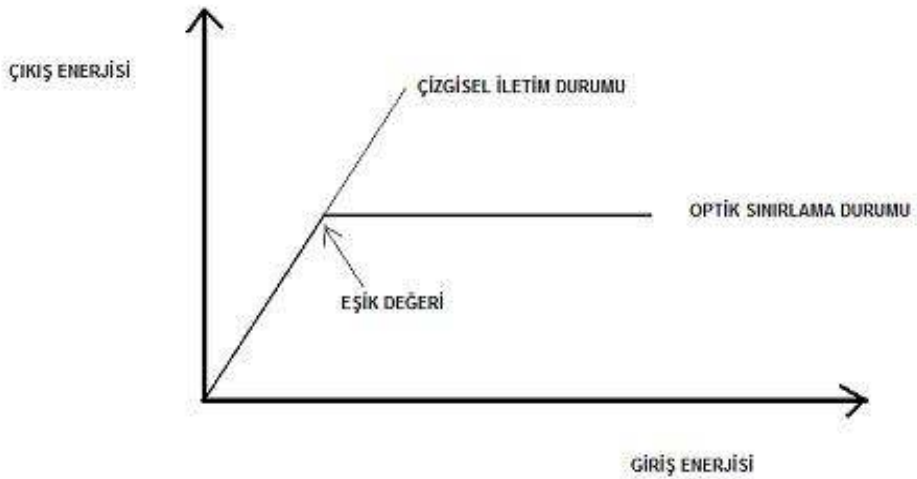
$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I}{I_s}} \quad (2.15)$$

Burada,  $\alpha_0$  çizgisel soğurma katsayısı,  $I_s$  doyum olunan şiddettir.

### 2.3 Optik Sınırlama

Güçlü lazer kaynaklarının geliştirilmesiyle birlikte insan gözünü, algılayıcıları ve bazı optik elemanları bu şiddetli ışıktan koruma gereği doğmuştur. Bu yüzden gelen şiddetli ışığı sınırın üzerinde karşı tarafa geçirmeyen yani optik sınırlama yapan aletlerin geliştirilmesi gerekmektedir. Bu amaçla, çizgisel olmayan optik özellik gösteren malzemelerin optik sınırlayıcı özellikleri yoğun olarak araştırılmaya başlanmıştır (Harter 1984).

Optik sınırlayıcı konusundaki çalışmalar on yıl kadar önce başlamış ve son yıllarda yoğun bir şekilde çalışılmaktadır (Wood 1992). Optik sınırlayıcılar gelen ışığın şiddeti ne kadar artarsa artsın, eşik sınırın üstünde ışığı karşı tarafa geçirmeyen aletler olarak tanımlanır.



Şekil 2.3 Optik sınırlama grafiği

İdeal bir optik sınırlayıcı alet, güvenli dalgaboyu ve şiddet aralığında tamamen geçirgendir. Güvenlik sınırının üstünde gelen ışığı ise güvenlik sınırındaki şiddete indirgemektedir. Diğer bir deyişle, bu şiddete bağlı geçirgenlik geçen ışık şiddetine bir sınır koymakta, böylece geçen ışık şiddeti her zaman belirleyici bir maksimum değer altında olmaktadır. Optik sınırlayıcının kullanım yerine göre istenen eşik değeri değişmektedir.

Bir optik sınırlayıcı aletin sahip olması gereken özellikleri:

- Korunan optik sistemin tüm çalışma-dalgaboyu aralığında etkin olmalıdır.
- Lazer kaynağının atım süresince etkin olmalıdır. Lazer atımı kısa süreli (ps-40 ns), uzun süreli (40ns-1ms) veya sürekli ise ( $> 1$  ms), optik sınırlayıcı bu süre zarfında çalışmalıdır.
- Optik sınırlayıcının tepki süresi hızlı olmalıdır. Atımın kuyruk kısımlarının hasar vermemesi için sınırlayıcıların tepki süresi lazerin tekrarlama sıklığından kesinlikle daha az olmalıdır. Düşük tepki süreli bir alet optik elemanları korumada faydasız olacaktır.
- Optik sınırlayıcıda kullanılan malzemenin çizgisel geçirgenliği yüksek olmalıdır.
- Optik sınırlama eşiği yeterince düşük olmalıdır.
- Optik sınırlayıcının hasar eşik değeri yüksek olmalıdır.
- Optik sınırlayıcılar çevresel etkenlere karşı kararlı olmalıdır. Örneğin aşırı sıcak veya soğuk hava şartlarına karşı dayanıklı olmalıdır.
- Optik sınırlayıcı malzemenin raf ömrü uzun olmalıdır ve düşük maliyetli olmalıdır.

Optik sınırlama mekanizmaları iki gruba ayrılmaktadır. Bunlar, enerji yayıcı tipte optik sınırlayıcılar ve enerji soğurucu tipte (çizgisel olmayan soğurma) olanlardır. Çizgisel olmayan optik özellik (NLO) gösteren malzemeler çizgisel olmayan kırılma ve/veya çizgisel olmayan soğurma gösterebilirler. Çizgisel olmayan kırılma gösteren malzemeler enerji yayıcı tipte optik sınırlayıcılarda kullanılabilir. Fakat bu tip optik sınırlayıcılarda yarı kullanmak gerektiğinden pratik uygulamalarda tercih edilmez.

Çizgisel olmayan soğurmaya bağlı optik sınırlayıcılarda yarı kullanılmamaktadır. Bu tip malzemeler, düşük şiddetlerde saydam davranış göstermekte, yüksek şiddetlerde malzemenin soğurması artmakta ve geçirgenlik azalmaktadır.

Yapısında karbon olan malzemeler (karbon nanotüpler, fullerenler), yarı-iletken nanokristaller (GaAs nanokristalleri gibi), fotonik kristaller ve ftalosiyanimler gibi çok sayıda malzeme optik sınırlayıcı özellik gösterebilir (Perry 1994).

Çizgisel olmayan optik özelliğe sahip konjuge organik bileşikler içinde, ftalosiyanimler (Pc) yüksek ısısal ve kimyasal kararlılıkları, hazırlanma kolaylıkları ve çok sayıda yapısal esneklikleri ile en önemli yeri tutmaktadırlar. Pc' lerde merkez atomun değiştirilmesi ve/veya yan grupların değiştirilmesi ile optik sınırlama davranışlarında büyük değişiklikler olmaktadır. Pc' ler ardışık iki foton soğurması mekanizması ile optik sınırlama göstermektedirler. Son 10 yıldır Pc' lerin çizgisel olmayan optik özellikleri yoğun olarak araştırılmaktadır. Son yıllarda ise Pc' lerin optik sınırlayıcı özellikleri çözelti halinde optik kuartz hücrelerde araştırılmıştır. Bu çalışmalarla Pc' lerin iyi optik sınırlayıcı özellikler gösterdiği bulunmuştur. Hem teknolojik önemi hemde bu çalışmaların literatürde çok yeni olması, bu tez çalışmasını önemli kılmaktadır.

#### **2.4 Z-Tarama Tekniği**

1989 yılında Sheik-Bahae tarafından geliştirilen Z-tarama tekniği malzemelerin üçüncü dereceden optik alınganlıklarını ( $\chi(3)$ ) bulmak için kullanılan standart ve basit bir deneysel yöntemdir. Bu teknik ile çizgisel olmayan soğurma veya çizgisel olmayan kırılmanın hem büyüklüğü hem de işareti belirlenebilir.

Malzemelerin üçüncü dereceden alınganlıkları kompleks bir ifade olup çizgisel olmayan kırılmaya ve çizgisel olmayan soğurmaya bağlıdır. Çizgisel olmayan kırılma üçüncü dereceden alınganlığın gerçel kısmını, çizgisel olmayan soğurma ise sanal kısmını oluşturmaktadır.

$$\chi^{(3)} = \chi_R^{(3)} + i\chi_{im}^{(3)} \quad (2.16)$$

Burada  $\chi^{(3)}$  üçüncü dereceden optik alınganlık,  $\chi_R^{(3)}$  üçüncü dereceden optik alınganlığın gerçel kısmı ve  $\chi_{im}^{(3)}$  üçüncü dereceden optik alınganlığın sanal kısmıdır.

$\chi_R^{(3)}$  MKS biriminde çizgisel olmayan kırılma indisi  $\gamma$  ( $m^2W^{-1}$ ) 'ya,

$$\chi_R^{(3)} = 2n_0^2 \varepsilon_0 c \gamma \quad (2.17)$$

$\chi_{im}^{(3)}$  da iki foton soğurma katsayısı  $\beta$  ( $cmW^{-1}$ )'ya

$$\chi_{im}^{(3)} = \frac{n_0^2 \varepsilon_0 c^2}{\omega} \beta \quad (2.18)$$

şeklinde bağlıdır.

Burada,

$n_0$ : Çizgisel kırılma indisi

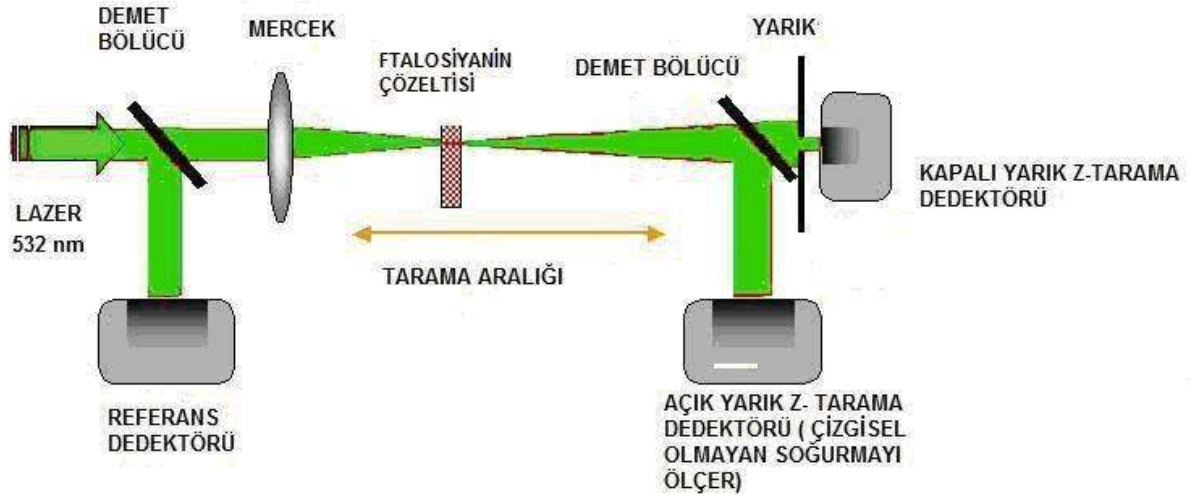
$\varepsilon_0$ : Serbest uzayın elektriksel geçirgenliği

$c$ : Boşlukta ışık hızı

$\omega$ : Işının açısal frekansı

Z-tarama tekniği açık yarıık Z-tarama tekniği ve kapalı yarıık Z-tarama tekniği olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Açık yarıık Z-tarama tekniğinde malzemenin çizgisel olmayan soğurması, kapalı yarıık Z-tarama tekniğinde ise malzemenin çizgisel olmayan kırılması incelenmektedir. Şekil 2.5'de Z-tarama tekniği deney düzeneği görülmektedir. Bu deney düzeneğinde, örnekten çıkan ışın demet bölücü ile ikiye bölünmüştür. Z-tarama deneyinde lazer ışını mercek tarafından odaklandırılarak, örneğe gönderilir. Örnek çizgisel bir hareket düzlemi üzerinde odak boyunca hareket ettirilerek farklı ışık şiddetlerine maruz bırakılır. Demet bölücüden geçen ışın kapalı yarıık, yansıyan ışın ise

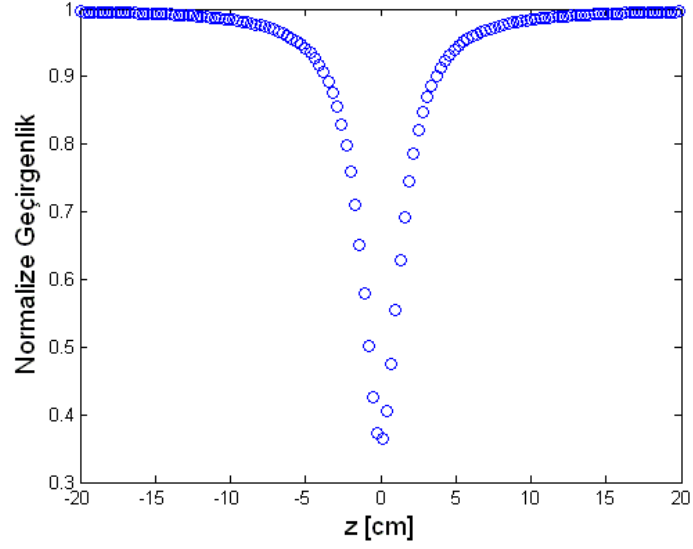
açık yarık Z-tarama deney düzeneğinde kullanılmaktadır. Açık yarık Z-tarama tekniğinde malzemenin değişen ışık şiddetine karşı gösterdiği çizgisel olmayan soğurma, kapalı yarık Z-tarama tekniğinde ise çizgisel olmayan kırılma davranışı incelenir.



Şekil 2.4 Z-tarama deney düzeneği şeması

#### 2.4.1 Açık yarık Z-tarama tekniği

Açık yarık Z-tarama tekniğinde örnekten geçen ışın demetinin tümünün bir mercek ile toplanarak dedektöre ulaşması sağlanır. Örnek mercek önünde hareket etmeye başladığında başlangıçta ışık şiddeti az olduğundan sadece çizgisel soğurma olur. Örnek odak noktasına yaklaştığında ise, ışık şiddeti arttığından dolayı çizgisel soğurmanın yanına bir de çizgisel olmayan soğurma eklenecektir. Böylece dedektörde okunan şiddet azalacaktır. Örnek odak noktasından uzaklaşmaya başladığında şiddet tekrar azalmaya başlayacak ve sonunda yine sadece çizgisel soğurma görülecektir. Bu deneyde dedektörde okunan ışık şiddetinin değişimi Şekil 2.5'te görülmektedir.



Şekil.2.5 Açık yarık Z-tarama grafiği

#### 2.4.2 Açık yarık Z-tarama grafiğinden optik sınırlamaya geçiş

Bir malzemenin optik sınırlama özelliği iki türlü belirlenebilir. Bunlardan ilki optik sınırlama deneyi yapmak, ikinci yol da deney yapmadan açık yarık Z-tarama grafiğinden optik sınırlama grafiğine geçmektir.

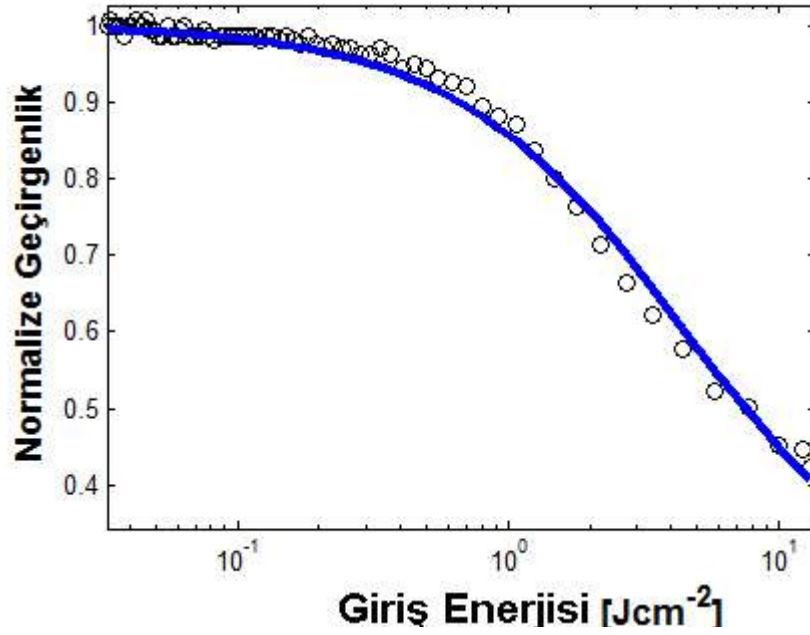
Optik sınırlama deneyinde bir kutuplayıcı – yarım dalga plakası kombinasyonu veya filtrelerle değişen ışın şiddetleri malzemeye gönderilir. Malzeme odak etrafında yanmayacak ama çizgisel olmayan tepkinin maksimum görüleceği yere yerleştirilir. Malzemeden çıkan ışık şiddeti enerji-metre ile ölçülür.

Optik sınırlama deneyine ihtiyaç olmadan da duyarlı bir biçimde malzemenin optik sınırlayıcı özelliği açık yarık Z-tarama tekniği verileri kullanılarak bulunabilir. Bu tez çalışmasında bu yol izlenmiştir. Bunun için açık yarık Z-tarama grafiğinin yarısı yani odaktan önceki kısmı alınıp her z konumunda ışının yarıçapı 2.19 ifadesi ile bulunur.

$$\omega_z = \omega_0 \left( 1 + \frac{z^2}{z_0^2} \right)^{1/2} \quad (2.19)$$

$z_0$ : Işının kırınım uzunluğu

Buradan her nokta için enerji yoğunluğuna geçilir. rnekten çıkan ışının enerjisi örneğe giren ışının enerjisine bölünerek geçirgenlik bulunmuştur. Geçirgenlik de yalnız çizgisel olmayan tepkiyi görmek için başlangıç değerine bölünerek 1'e normalize edilmiştir. Bu değerler de grafiğin y değerlerini oluşturmuştur.



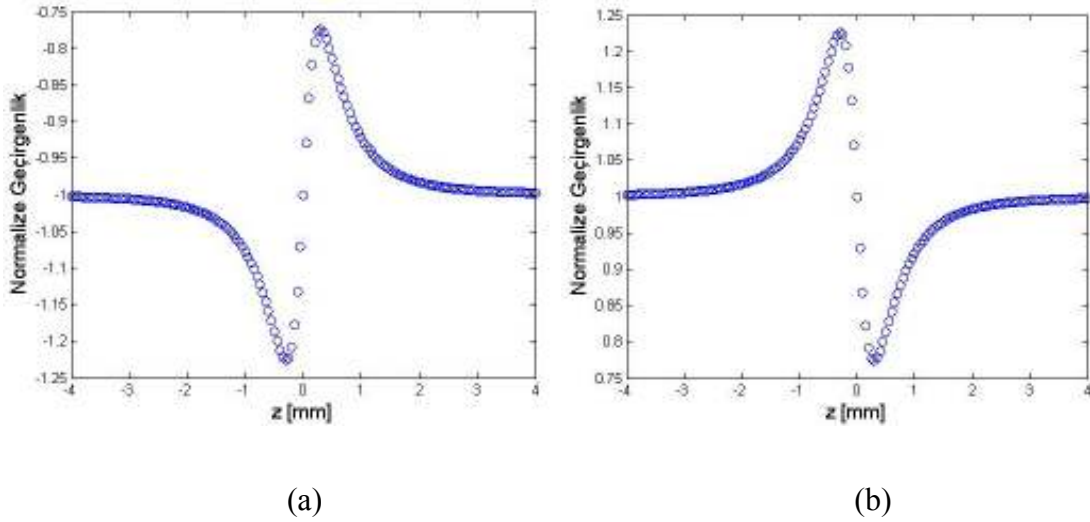
şekil 2.6 Optik sınırlama grafiği

### 2.4.3 Kapalı yarık Z-tarama tekniği

Kapalı yarık Z-tarama deneyinde örnekten geçen ışın mercekten belli bir uzaklık sonraya yerleştirilen ince bir yarıktan geçirilerek dedektöre ulaşır.

Örneğimizi z eksenini boyunca hareket ettirerek malzemenin konuma bağlı göstereceği geçirgenliği inceleyelim. Başlangıçta malzeme merceğin hemen önünde olduğunda ışık şiddeti azdır. Çizgisel olmayan bir tepki görülmeyecektir. Malzeme odak noktasına yaklaştığında çizgisel olmayan tepki göstermeye başlar. Malzemenin pozitif ( $n_2 > 0$ ) izgisel olmayan bir kırılma indisine sahip olduğunu varsayalım. Malzeme ince kenarlı bir mercek gibi davranarak mercek tarafından toplanan ışığı kendisi de toplamaya başlar. Başlangıçta  $z = 0$ 'da bulunan odak noktası malzemeye yaklaşır ve ışın bu noktadan itibaren açılmaya başlar. Bu durumda yarığa ulaşan ışın demetinin alanı artar.

Alan arttığı için dedektöre ulaşan ışığın şiddeti azalır. Malzeme odak noktasının hemen sağına vardığında da yine ince kenarlı bir mercek gibi davranarak açılmakta olan ışığı toplamaya başlar. Böylece yarık üzerine düşen ışık demetinin alanı azalır. Bunun sonucunda dedektöre ulaşan ışığın şiddeti artar (Şekil 2.8.a). Malzeme negatif çizgisel olmayan kırılma indisine sahip olsaydı, yüksek şiddet altında kalın kenarlı bir mercek gibi davranarak gelen ışığı açmaya başlayacaktı. Dolayısıyla ilk başta tepe, daha sonra çukur görülecekti (Şekil 2.8.b).



Şekil 2.7.a. Pozitif kırılma indisli durum, b. Negatif kırılma indisli durum

Malzemenin sadece üçüncü dereceden optik tepki gösterdiği varsayıldığında, şiddete bağlı olarak kırılma indisindeki değişim

$$n = n_0 + \frac{n_2}{2}|E|^2 = n_0 + \gamma I \quad (2.20)$$

ile verilir. Burada ,

$n_2$  : CGS birim sisteminde çizgisel olmayan kırılma indisi, birimi esu

$\gamma$  : MKS birim sisteminde çizgisel olmayan kırılma indisi, birimi  $m^2/W$

$E$  : Uygulanan elektirik alanın maksimum değeri (cgs)

$I$  : Uygulanan lazer ışınının şiddeti (MKS)

$n_2$  ile  $\gamma$  arasındaki ilişki

$$n_2 = (cn_0/40\pi)\gamma \quad (2.21)$$

ile verilir.

#### 2.4.4 Z-Tarama tekniği deneysel verilerinin analizi

Z-tarama tekniği deney verilerinin fit edilmesinde açık ve kapalı yarık Z-tarama teknikleri için çizgisel olmayan soğurmaya veya kırılmaya etki eden mekanizmaların tipine uygun fit denklemleri kullanılmaktadır.

Odak noktasındaki yarıçapı  $\omega_0$  olan ve  $z$  doğrultusu boyunca ilerleyen bir Gaussien dalganın elektrik alanı;

$$E(z, r, t) = E_0(t) \frac{\omega_0}{\omega(z)} \cdot \exp\left(-\frac{r^2}{\omega(z)^2} - \frac{ikr^2}{2R(z)}\right) e^{-i\phi(z,t)} \quad (2.22)$$

Burada,

$E_0(t)$ : Odaktaki ( $z=0$ ) elektrik alan

$\omega_0$ : Işın belindeki ışın yarıçapı

$\omega(z)$ : Işın yarıçapı

$R(z)$ : Dalga cephelerinin eğrilik yarıçapları

$k$ : Dalga vektörü ( $k = 2\pi/\lambda$ )

ile verilir.

$e^{-i\phi(z,t)}$  terimi radyal olarak düzenli faz değişimlerini içermektedir. Işın yarıçapı, ışının şiddet profilinin maksimum değerinin  $1/e^2$ 'sine (%13.5) düştüğü noktanın ışın ekseninden olan uzaklığıdır.

Işın yarıçapı ilerleme doğrultusu boyunca 2.19 denklemi ile verildiği gibi değişmektedir. Buradaki  $z_0$  demetin kırınım uzunluğu veya diğer bir ifadeyle Rayleigh uzunluğudur. Rayleigh uzunluğu ışının önemli derecede açılmadan ne kadar yol gidebileceğinin bir ölçüsüdür ve 2.23 bağıntısı ile tanımlanmaktadır:

$$z_0 = \frac{k\omega_0^2}{2} \quad (2.23)$$

Dalga cephelerinin eğrilik yarıçapları da Rayleigh uzunluğu cinsinden,

$$R(z) = z\left(1 + \frac{z_0^2}{z^2}\right) \quad (2.24)$$

ile verilmektedir

Kapalı yarık ve açık yarık ve optik sınırlama fit denklemleri “ince örnek yaklaşımı” altında geçerlidir.

Malzeme içerisindeki kırınım veya çizgisel olmayan kırılmadan kaynaklanan ışın yarıçapındaki değişimler ihmal edilecek kadar örnek uzunluğu küçük ise, “ince örnek yaklaşımı” (SVEA yaklaşımı) uygulanabilir. Burada bu yaklaşımın nasıl olduğu değil, hangi koşullarda geçerli olduğu anlatılmıştır. İnce örnek yaklaşımının uygulanabilmesi için çizgisel kırınım için  $L < z_0$ , çizgisel olmayan kırılma için  $L \ll z_0/\Delta\varphi(0)$  şartı sağlanmalıdır. Çoğu Z-tarama deneylerinde  $\Delta\varphi$  küçük olduğundan ikinci şart zaten karşılanmaktadır (Bahae 1990).

İnce örnek yaklaşımına uygun örnekler için  $\pm z_0$  mesafesi taranarak Z-tarama deneyi ile ilgili bütün teorik bilgi elde edilebilir. Fakat malzemenin yüzeyinde veya ışın profilinde düzgünlük olduğu durumda grafiği daha iyi yorumlayabilmek için örnek  $\pm 5z_0$  aralıkta taranmalıdır (Stryland 1998).

İnce örnek yaklaşımı açık ve kapalı yarık fit denklemlerinin çıkarılışını basitleştirmektedir. Elektrik alanın fazı  $\sqrt{I}$  ve genliği  $j$ ,  $z'$  'nün fonksiyonu olarak bir çift basit denklemle ifade edilmektedir.

Bunlar,

$$\begin{aligned}\frac{d\Delta\varphi}{dz'} &= \Delta n(I)k \\ \frac{dI}{dz'} &= -\alpha(I)I\end{aligned}\tag{2.25}$$

denklemleri ile verilirler. Burada,

$z'$  : Işının örnek içinde ilerleme uzunluğudur.

$\alpha(I)$  : Çizgisel ve çizgisel olmayan soğurma terimlerini içeren soğurma katsayısıdır.

Üçüncü dereceden çizgisel olmayan durum ve ihmal edilecek kadar küçük çizgisel olmayan soğurma altında, 2.25 denklemi çözülerek, örneğin çıkış yüzeyindeki faz kayması  $\Delta\varphi(z, r, t)$ ,

$$\Delta\varphi(z, r, t) = \Delta\varphi_0(z, t) \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right)\tag{2.26}$$

ile verilir. Buradaki  $\Delta\varphi_0(z, t)$ ,  $z$  konumundaki örneğe gelen şiddetin yarıçap boyunca değişimini gösterir ve aşağıdaki denklem ile ifade edilir.

$$\Delta\varphi_0(z, t) = \frac{\Delta\Phi_0(t)}{1 + \frac{z^2}{z_0^2}}\tag{2.27}$$

2.27 denklemindeki  $\Delta\Phi_0(t)$  odaktaki eksen üzerindeki faz kaymasıdır ve çizgisel olmayan kırılmadan kaynaklanan çizgisel olmayan optik tepki için 2.28 denklemi ile tanımlanmaktadır.

$$\Delta\Phi_0(t) = k\Delta n_0(t)L_{eff} \quad (2.28)$$

$$\Delta n_0 = \gamma I_0(t) \quad (2.29)$$

$I_0(t)$  : Odaktaki eksen üzerindeki şiddet

$$L_{eff} = \frac{1 - e^{-\alpha L}}{\alpha} \quad (2.30)$$

ile verilir.

Buradan sadece çizgisel olmayan kırılmadan kaynaklanan kapalı yarık Z-tarama verileri için konumun geçirgenliğe bağlı ifadesi bulunur. Sadece çizgisel olmayan kırılmadan oluşan kapalı yarık Z-tarama grafiği 2.31 denklemi ile en küçük kareler algoritması ile fit edilerek denklem 2.29'deki  $\gamma$  bulunabilir.

$$T(z, \Delta\Phi_0) = 1 + \frac{4\Delta\Phi_0 x}{(x^2 + 9)(x^2 + 1)} \quad (2.31)$$

Burada  $x = z/z_0$  'dir.

Bu çalışmada sadece çizgisel olmayan soğurma incelendiğinden 2.31 denklemi için ara işlemler verilmemiştir.

#### 2.4.5 Açık yarık Z-tarama tekniği deney verilerinin analizi

Çizgisel olmayan soğurma kapalı yarık Z-tarama grafiğine iki parametrelili ( $\Delta n$  ve  $\Delta\alpha$ ) fit yapılarak belirlenebilse de açık yarık Z-tarama deneyi yapılarak daha doğrudan ve daha büyük bir doğrulukla bulunabilir (Sutherland 2003).

Aşağıda açık yarık Z-tarama grafiklerinden fit edilerek çizgisel olmayan soğurma katsayısının bulunduğu denklem 2.32'in çıkarılışı anlatılmıştır (Bahae *et al.* 1990).

Düşük şiddetlerde yani kırıcı veya soğurucu etkide bulunan serbest taşıyıcı yüklerin olmadığı durumlarda denklem 2.25'de  $\alpha(I)$  yerine  $\alpha$  çizgisel ve  $\beta$  iki foton soğurma katsayısı olmak üzere  $\alpha+\beta I$  yazılması durumunda örneğin çıkış yüzeyinde şiddet dağılımı denklem 2.32'de verilmiştir.

$$I_e(z,r,t) = \frac{I(z,r,t)e^{-\alpha L}}{1+q(z,r,t)} \quad (2.32)$$

$$q(z,r,t) = bI(z,r,t)L_{eff} \quad (2.33)$$

Denklem 2.32 z uzayında r üzerinden integre edildiğinde örnekten geçen güç P(z,t),

$$P(z,t) = P_i(t)e^{-\alpha L} \frac{\ln(1+q_0(z,t))}{q_0(z,t)} \quad (2.34)$$

Örnek içindeki ani giriş gücü  $P_i(t)$ ,

$$P_i(t) = pw_0^2 I_0(t)/2 \quad (2.35)$$

$$q_0(z,t) = \frac{bI_0L_{eff}}{1+(z/z_0)^2} \quad (2.36)$$

şeklinde verilir.

Dedektörce algılanan ani güç değeri değil, enerji değeridir. Bu yüzden normalize enerji geçirgenliği, zamansal uzayda Gaussyen bir atma için denklem 2.34'ün zamanda integrali alınarak bulunur. Buradan da açık yarık Z-tarama için konum-normalize geçirgenlik ifadesi denklem 2.39 bulunmuş olur.

$$T(z) = \frac{\int_0^{\infty} P_i[DF_0(t)]dt}{\int_0^{\infty} P_i(t)dt} \quad (2.37)$$

$$T(z, S = 1) = \frac{1}{a \cdot q_0(z, 0)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q_0(z, 0)f(t)]dt \quad (2.38)$$

Gaussyen bir atma için  $f(t) = \exp(-t^2)$  ve  $a = \sqrt{\pi}$  'dir. Bu durumda denklem 2.39'da verilen son halini alır. Bulunan bu denklem açık yarıık Z-tarama grafiğini fit etmekte kullanılabilir.

$$T(z, S = 1) = \frac{1}{\sqrt{\pi} q_0(z, 0)} \int_{-\infty}^{\infty} \ln[1 + q_0(z, 0)e^{-t^2}]dt \quad (2.39)$$

$|q_0| < 1$  için yukarıdaki denklem yerine nümerik açıdan daha basit hesaplanabilen aşağıdaki denklemle de fit yapılabilir.

$$T(z, S = 1) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{[-q_0(z, 0)]^m}{(m+1)^{3/2}} \quad (2.40)$$

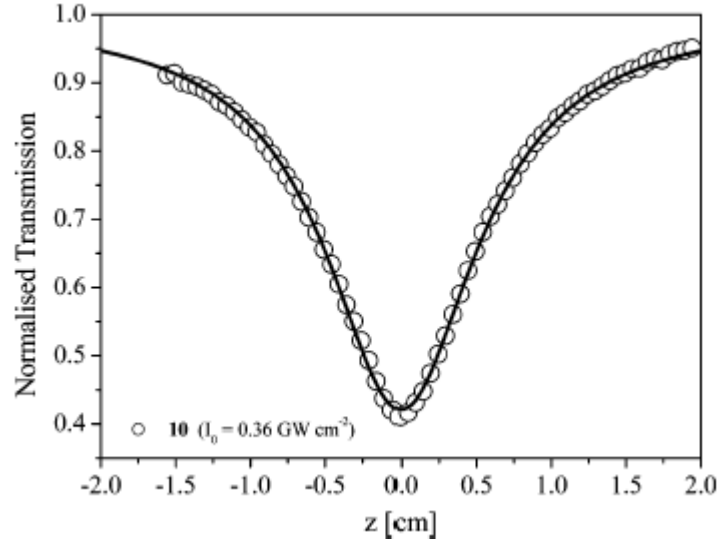
Denklem 2.39 ve 2.40 ile açık yarıık Z-tarama grafikleri fit edilerek  $\beta$  çizgisel olmayan soğurma katsayısı ve eğer deneysel olarak ölçılmemişse  $\omega_0$  ışın yarııapı bulunabilir.

Chen *et al.* (2002) tarafından yapılan ıalışmada [(tBu<sub>4</sub>PcGa)<sub>2</sub>O] ve [(tBu<sub>4</sub>PcIn)<sub>2</sub>O] örneklerinin 532 nm, 6 ns, 10 Hz atmalarla yapılan açık yarıık Z-tarama deney verileri 2.40 denklemi ile fit edilmiştir.

Literatürde ftalosyaninler için açık yarıık Z-tarama grafiklerini fit etmede sıkıça kullanılan bir diğer denklem de yine denklem 2.17'nin z'de r üzerinden integrali alınarak bulunan 2.26 denklemdir (Kwak 1999).

$$T(z) = \frac{\ln(1 + q_0(z))}{q_0(z)} \quad (2.41)$$

Blau et.al 15 metalli ve metalsiz oktoalkil ftalosyaninin çizgisel olmayan soğurma katsayısını denklem 2.41 ile bulmuştur (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 0.36 GW/cm<sup>2</sup>'de PdPc'nin açık yarık Z-tarama grafiği

Denklem 2.39 çıkarılırken  $dI/dz = -(\alpha + \beta I)I$  alınmıştı. Ama ftalosyaninlerde, çizgisel olmayan soğurma eş zamanlı foton soğurması olan iki-foton soğurması (TPA) şeklinde değil, ardışık foton soğurması (RSA) şeklindedir. İki foton soğurmasının yapılacağı ara seviyenin ömrüne göre atım görece kısaysa şiddetteki değişim artık denklem 2.42 ile ifade edilir (Wood *et al.* 1995).

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \sigma NI \quad (2.42)$$

Şiddetteki bu değişim zamana bağlı olarak uyarılmış seviye sayılanmasının artmasıyla sonuçlanır.

$$dN/dT = -\alpha I / h\nu \quad (2.43)$$

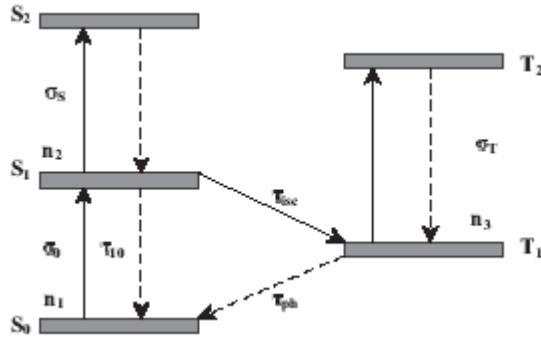
Bu tezde incelenen malzeme bir ftalosyanin olduğundan açık yarık Z-tarama verilerini fit etmede 2.41 denklemini kullanılmıştır.

## 2.4.6 Optik sınırlama parametrelerinin bulunması

Malzemelerin optik sınırlama özelliklerine etki eden bazı parametreler vardır. Bunlardan sınırlayıcı eşik ( $T_{lim}$ ), optik sınırlama grafiğinde normalize geçirgenliğin yarıya düştüğü ( $0.5'e$ ) noktanın x ekseninde karşılığı olan enerji değeridir. " $T_{lim}$ " değeri ne kadar küçükse malzemenin optik sınırlama etkinliği o kadar yüksektir. Bunun yanında uyarılmış durum soğurma tesir kesitinin taban durum soğurma tesir kesitine oranı,  $\sigma_{uy}/\sigma_{taban}$ , olan " $\kappa$ " ve optik sınırlama grafiğinin doyuma eriştiği noktadaki giriş enerji yoğunluğu olan " $F_{Sat}$ " sayılabilir. Malzemeye ait  $\kappa$  değeri ne kadar büyükse ve  $F_{Sat}$  değeri ne kadar küçükse malzeme optik sınırlayıcı alet yapmaya o kadar elverişlidir. Aşağıda açık yarık Z-tarama grafiğinden optik sınırlama grafiğine geçiş için kullanılacak olan denklemin (denklem 2.46) çıkarışı verilmiştir.

Bunun için öncelikle seviyeler arasındaki geçiş oranı denklemleri nanosaniye atmalı lazer için bulunacaktır.

Bu modelde basitlik olsun diye titreşim seviyeleri alınmamıştır. Lazerin atım süresinin seviyelerin ömürlerinden daha uzun tutulduğu varsayılmıştır. Ftalosyaninlerde seviye ömürleri pikosaniyeler mertebesinde olduğundan nanosaniye bir atma için bu doğru bir yaklaşımdır. Bu yaklaşıma "durağan durum yaklaşımı" denilmektedir. Daha da basitleştirmek için son olarak  $S_2$  ve  $T_2$ 'den geçişlerin çok hızlı olduğu varsayılarak bu seviyelerdeki nüfuzlanmalar ihmal edilmiştir.



Şekil 2.9 Bir ftalosyanin sisteminde RSA'yı simule etmek için kullanılan enerji diyagramı

İlk uyarılmayla  $S_1$  nüfuzlanacaktır. Buradan elektronlar atım süresi içerisinde  $S_2$ 'ye uyarılabilir. e<sup>-</sup>lar  $S_2$ 'ye ulaştıklarında hızla tekrar  $S_1$ 'e inerler.  $S_1$ 'den ilk uyarılmış triplet seviyeye  $\tau_{isc}$  zamanınca sistem içi geçiş yapabilirler.  $T_1$ 'den  $T_2$ 'ye geçen elektronlar derhal  $T_1$ 'e düşer. Böylelikle nüfuzlanma  $T_1$  ve  $S_1$  arasında devir daim yapar. Çünkü  $\tau_{isc}$ 'ye kıyasla  $T_1$ 'in ömrü ( $\tau_{ph}$ ) oldukça uzundur. Küçük fluoresans kuantum kazancından dolayı  $S_1$ 'den uyarılmış ışımaya ile  $S_0$ 'a geçiş hariç tutulmuştur. Böylelikle sistem üç diferansiyel orantı denkleminde indirgenir:

$$\begin{aligned}\frac{\partial n_1}{\partial t} &= -\frac{\sigma_0 I}{h\nu} n_1 + \frac{n_2}{\tau_{10}} + \frac{n_3}{\tau_{ph}} \\ \frac{\partial n_2}{\partial t} &= \frac{\sigma_0 I}{h\nu} n_1 - \frac{n_2}{\tau_{isc}} - \frac{n_2}{\tau_{10}} \\ \frac{\partial n_3}{\partial t} &= \frac{n_2}{\tau_{isc}} - \frac{n_3}{\tau_{ph}}\end{aligned}\tag{2.44}$$

Durağan durum yaklaşımı altında bütün zamana bağlı türevler sıfıra eşitlenebilir. Böylelikle denklem analitik olarak çözüldüğünde şiddete bağlı soğurma katsayısı,

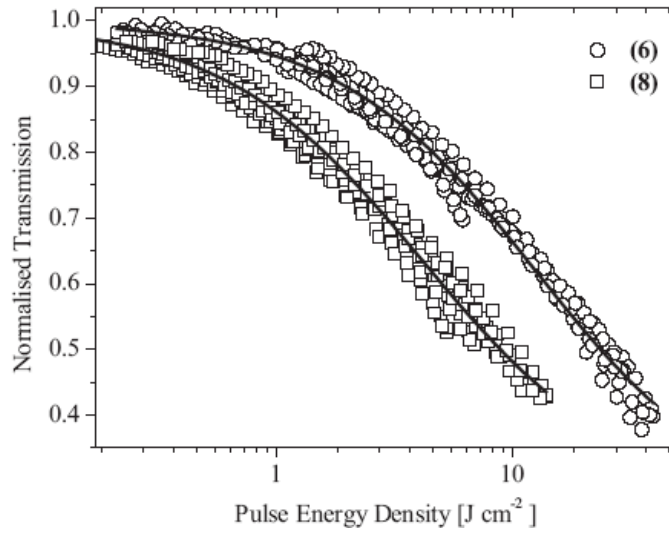
$$a(I) = \frac{\sigma_0 N}{1 + \frac{I}{I_{sat}}} \left( 1 + \frac{\sigma_S \tau_{isc}}{\sigma_T \tau_{ph}} \frac{I}{I_{sat}} + \frac{\sigma_T}{\sigma_0} \frac{I}{I_{sat}} \right)\tag{2.45}$$

Buradaki  $\alpha_0 = \sigma_0 N$  'dir ve  $N$  çözülen moleküllerin sayıca yoğunluğudur.  $\sigma_S / \sigma_T$ 'li terim  $\tau_{isc} \ll \tau_{ph}$  olduğu ve  $\sigma_T$ 'nin değeri  $\sigma_S$ 'yle aynı derecede olduğu için ihmal edilebilir. Böylelikle beş enerji seviyeli modelleme üç seviyeye indirgenir. Çizgisel olmayan soğurma katsayısı aşağıdaki hali alır.

$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I}{I_{sat}}} \left\{ 1 + \kappa \frac{I}{I_{sat}} \right\}\tag{2.46}$$

Lambert-Beer yasasına göre  $I = I_0 e^{-\alpha l}$  ile verilir. 2.46 denklemi “-L” ile çarpılıp eksponansiyeli alındığında ve  $I_{çizgisel}$ ’e bölünerek 1’e normalize edildiğinde, normalize geçirgenliğin giriş enerji yoğunluğuna bağlı denklemi elde edilir. Bu denklem ile iki parametrelili fit yapılarak  $\kappa$  ve  $F_{sat}$  değerleri bulunur..

O’Flaherty et al. (2001) tarafından yapılan çalışmada değişik metal ve periperal yan grulu 40 kadar ftalosyaninin açık yarık Z-taraması denklem 2.41 ile fit edilmiş ve optik sınırlama parametreleri denklem 2.44 ile bulunmuştur. Şekil 2.10’da bu örneklerden tBu<sub>4</sub>PcInCl ve (tBu<sub>4</sub>PcIn)<sub>2</sub>O’ya ait optik sınırlama grafikleri görülmektedir.

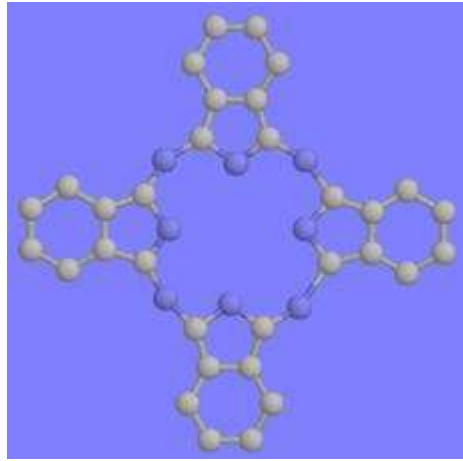


Şekil 2.10 tBu<sub>4</sub>PcInCl ve (tBu<sub>4</sub>PcIn)<sub>2</sub>O için giriş enerji yoğunluğunun normalize geçirgenliğe bağlı grafiği

## 2.5 Ftalosyaninler ve Optiksel Özellikleri

1907 yılında Londra’da South Metropolitan Gas Company’de araştırmacı olan A.Braun ve J.Tcherniac, ftalimid ve asetik anhidritten, yüksek sıcaklıkta o-siyanobenzamid ürettikleri bir anda çözünür olmayan mavi bir madde gözlemlemişlerdir (Moser 1983). 1927 yılında ise Fribourg Üniversitesi’nde H. De Diesbach ve E.von der Wied, o-dibromobenzenle bakır siyanürü tepkimeye sokup, benzenin dinitril türevini yapmaya çalıştıkları bir anda mavi renkli bir ürün elde ettiler (De Diesbach 1927). Yıl 1928’de

Scottish Dyes şirketinin tesislerinde, ftalikanhidrit ve amonyaktan ftalimid üretildiği sırada tepkime ortasında mavi-yeşil bir maddenin ortaya çıktığı görülmüş ve bu maddenin reaktörün cam astarında bulunan çatlaktan sızan ftalimidin reaktörün demir gövdesiyle girdiği tepkime sonucu oluştuğu anlaşılmıştır. Bütünüyle rastlantısal olarak ortaya çıkan bu madde sonradan “*ftalosiyanin*” olarak adlandırılır. Linstead’ın incelemeleri ve Robertson’un X-ışını çalışmaları sonucu ftalosiyaninlerin yapısı aydınlatılmıştır.



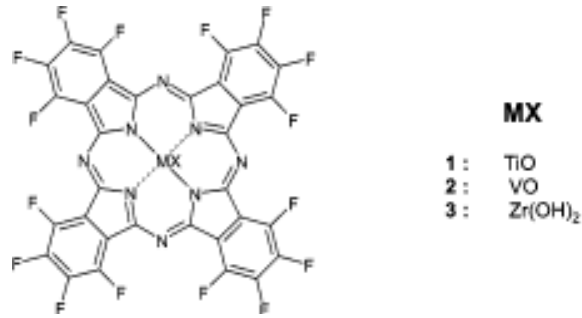
Şekil 2.11 Ftalosiyanin moleküler yapısı

Ftalosiyaninler iki boyutlu, geniş, konjuge  $\pi$ -elektron sistemine sahiptirler. Bir azot bir karbon atomu şeklinde zincirleme bağlı, halka şeklinde çoklu döngüsel bir yapıya sahiptirler. Yapısı çok sağlam olan bu maddelerin renkleri koyu mavi ve koyu yeşilin çeşitli tonlarındadır (Linstead 1934).

Ftalosiyanin çekirdeğinin farklı pozisyonlarda çeşitli yan grupların ilavesi, değişik uygulama alanları için gerekli fonksiyonlara sahip yeni malzeme üretimini sağlayacaktır. Yan grubu olmayan ftalosiyanin bileşikleri suda ve organik çözücülerde hiç çözünmediklerinden ftalosiyanin kimyasındaki araştırmaların önemli bir amacı da çözünür ürünler elde etmektir. Metalsiz ve metalli ftalosiyaninlerin özellikle boyar madde özellikleri yıllardır incelenmektedir (Hanack 1994). Son yıllarda malzeme biliminde de uygulamaları bulunan

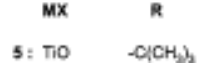
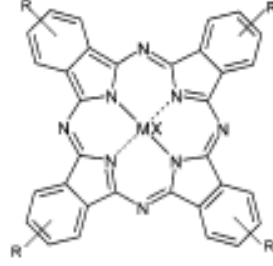
ftalosiyeninler (Hanack 1995) örneğın, çizgisel olmayan optik malzeme olarak (Simon 1989), sıvı kristal olarak (Neeleman 1989), moleküler yarı iletken olarak (Simon 1985), elektrofotografide (Gregory 1991), optik veri depolamada (Kuder 1998), yakıt hücrelerinde (Leznoff 1986), fotoelektrokimyasal hücrelerde (Kaneko 1991), fotovoltaiik hücrelerde (Takano 1984), gaz sensörlerinde algılayıcı olarak (Law 1993), elektrokromik madde olarak (Battenberg 1996) ve özellikle de kanser için alternatif bir tedavi ve tanı tekniğı olan fotodinamik terapide (PDT) fotosensitife (ışığa duyarlı madde) olarak (Collins 1988) kullanımları ile ilgi çekmekte ve araştırılmaktadır.

Dini *et al.* (2003) tarafından yapılan çalışmada  $F_{16}PcTiO$ ,  $F_{16}PcZr(OH)_2$  ve  $F_{16}PcInCl$  (Şekil 2.10) bileşiklerinin 532 nm’de ns lazerle yapılan Z-tarama deneyinde optik sınırlama etkinliğı In>Zr>Ti olarak sıralanmıştır. Bu eğilim ağır metal atom etkisi ile açıklanmaktadır. Merkezdeki atomun atom sayısı arttıkça singlet seviyeden triplet seviyeye sistem içi geçiş artmaktadır (Turro et al.,1978).



Şekil 2.12  $F_{16}PcTiO$ ,  $F_{16}PcZr(OH)_2$  ve  $F_{16}PcInCl$ ’ın moleköl yapısı

Yan gruplar değiştirilerek Pclerin izgisel olmayan optik özellikleri ayarlanabilir. Dini *et al.* (2003) tarafından yapılan çalışmada elektron verici tert-btil grubundan (şekil 2.13) elektron alıcı flor yan grubuna (şekil 2.12) geçişle optik sınırlama özelliği artırılmıştır.

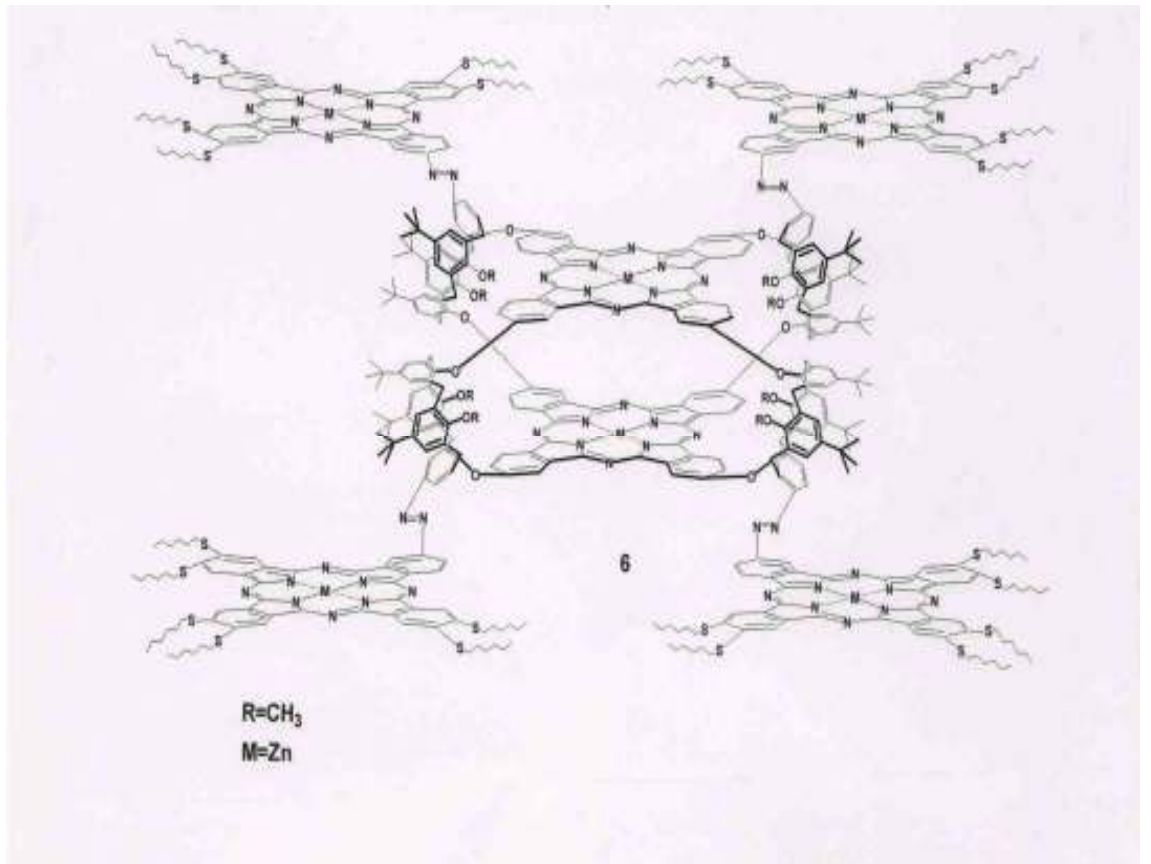


şekil 2.13 *t*-Bu<sub>4</sub>PcTiO'in molekl yapısı

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

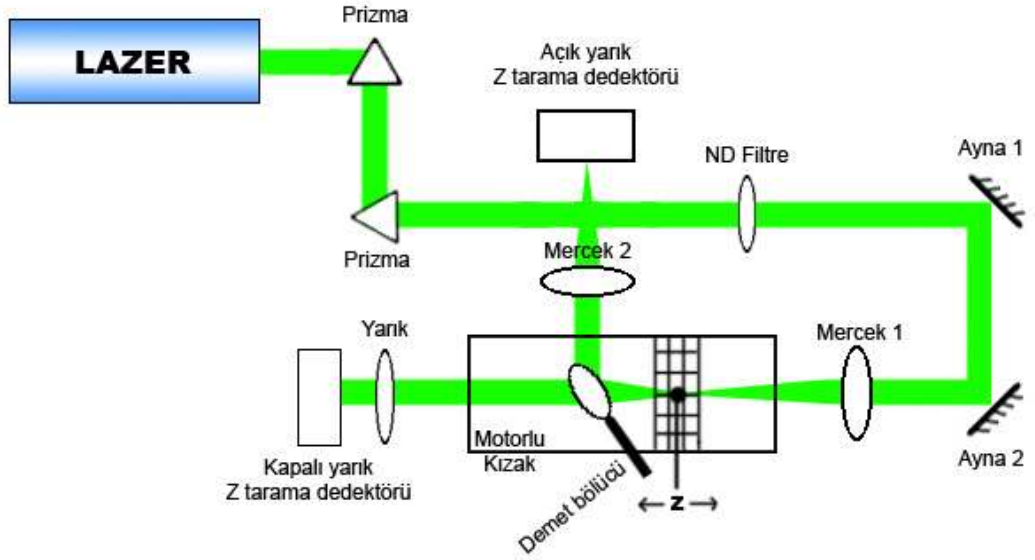
#### 3.1 Örneğin Sentezi

Bu tez çalışmasında incelenen örnek Prof. Dr. Özer Bekaroğlu ve Doç. Dr. Tanju Ceyhan tarafından sentezlenmiştir. Örneğin adı Makromoleküler Hekzakükürt katkılı Hekza-Ftalosiyenin-Hekzaçinko(II) ftalosiyaninidir. Kolaylık olması açısından örneğin adından Azocalix\_ZnPc olarak bahsedilecektir.



Şekil 3.1 Azocalix\_ZnPc kimyasal diyagramı

### 3.2 Z-Tarama Deney Düzenegi



Şekil 3.2 Z-tarama deney düzeneyi şeması

**Lazer Kaynağı:** Quantel marka Brilliant model 532 nm de 2 Watt çıkış güçlü 10 Hz frekanslı 4 ns atım süreli Nd: Yag lazeri kullanılmıştır.



Şekil 3.3 Quantel Brilliant Nd: Yag lazeri

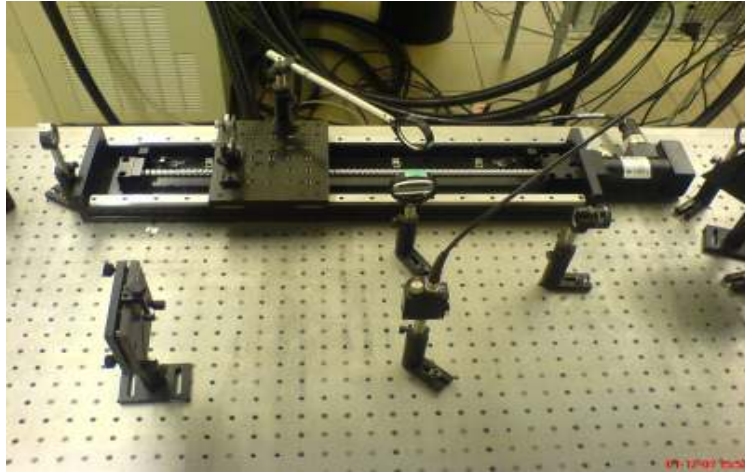
**Prizma:** Gelen ışığın %10 nu yansıtırlar. Bu sayede hem optik elemanlar hemde incelenecek malzeme yüksek ışık şiddetinden korunmuş olur.

**Nd Filtre:** Thorlabs marka soğurucu filtre seti % 83 den % 0.01 geçirgenliğe kadar malzeme üzerine istenilen şiddette ışık gelmesinde kullanılır.

**Ayna:** 532-1064 nm dalgaboylarında kullanılabilen özel kaplamalı aynalar. Işığa yön vermek için kullanılır.

**Mercek 1:** 200 mm odak uzaklığına sahip özel yansıtma tabakalı bi-konveks mercek.

**Motorlu kızak:** Aerotech marka 1µm adım aralığına sahip kızak. Üzerine incelenek örneğin konulmasını ve yatay eksen boyunca hareket etmesini sağlar.



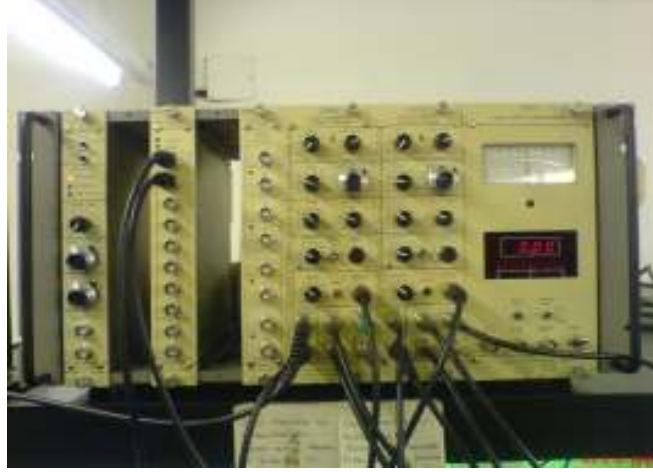
Şekil 3.4 Aerotech Motorlu Kızak

**Demet bölücü:** Malzemedeki çıkan ışığı %10-90 oranında bölerek açık yarık ve kapalı yarık dedektörlerine gönderir.

**Mercek 2:** 100 mm odak uzaklığına sahiptir. Gelen ışığı açık yarık Z- tarama dedektörüne odaklar.

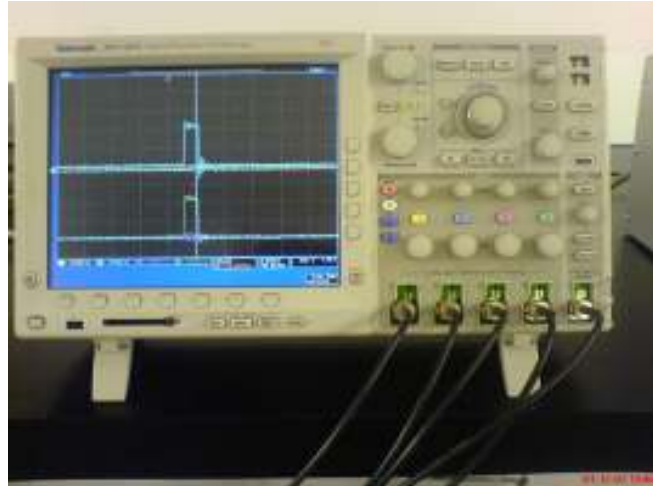
**Açık yarık ve Kapalı Yarık Z-tarama dedektörü:** DET36A modelindeki silikon dedektörler yüksek tepki süresine (14 ns) sahip olup üzerine düşen fotonları algılayarak elektriksel bilgiyi analog olarak tümleyici devre içeren sisteme (boxcar'a) gönderir.

**Boxcar:** Stanford Research marka tümleşik devrenin Z-tarama deneyindeki temel görevi dedektörlerden gelen analog sinyali lazerden tetiklenerek belirlenen zaman aralığında alıp dijital sinyale çevirerek bir arayüzle bilgisayar ortamına aktarmaktır.



Şekil 3.5 Stanford Research Boxcar

**Osiloskop:** Tektronix marka 500 MHz lik osiloskop dedektörlere gelen sinyali gözlemlemede kullanılır. Bu sayede dedektörün doyuma gidip gitmediğini yada sinyalin boxcarın oluşturduğu kapı sinyali ile aynı fazda olup olmadığını görebiliriz.



Şekil 3.6 Tektronix Osiloskop

### 3.3 Çözeltinin Hazırlanması

Azocalix\_ZnPc'nin moleküler ağırlığı 8819 g/mol dür. 3 ml lik  $\text{CHCl}_3$  ( kloroform) çözücüsü içinde yaklaşık  $2.45 \times 10^{-5}$  M lık çözelti hazırlanmıştır.

$$M = \frac{n}{V} = \frac{\frac{m}{M_a}}{V} \quad (3.1)$$

$$M = \frac{\frac{0.00064 \text{ g}}{8819 \text{ g/mol}}}{3 \times 10^{-3} \text{ l}} \quad (3.2)$$

$$M = 2,45 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad (3.3)$$

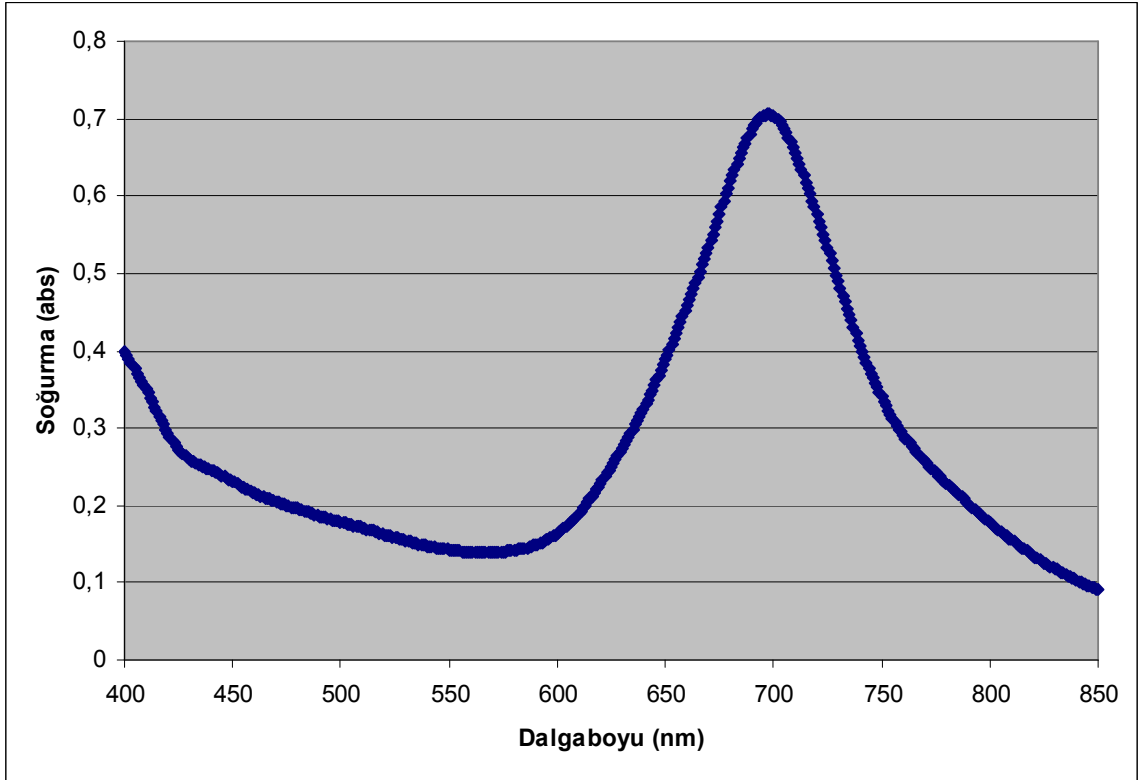
Daha sonra bu çözeltinin konsantrasyonu seyreltilerek yaklaşık  $1,45 \times 10^{-5}$  M lık başka bir çözelti hazırlanmıştır.

## 4. BULGU ve YORUMLAR

### 4.1 UV –Vis Spektrumu

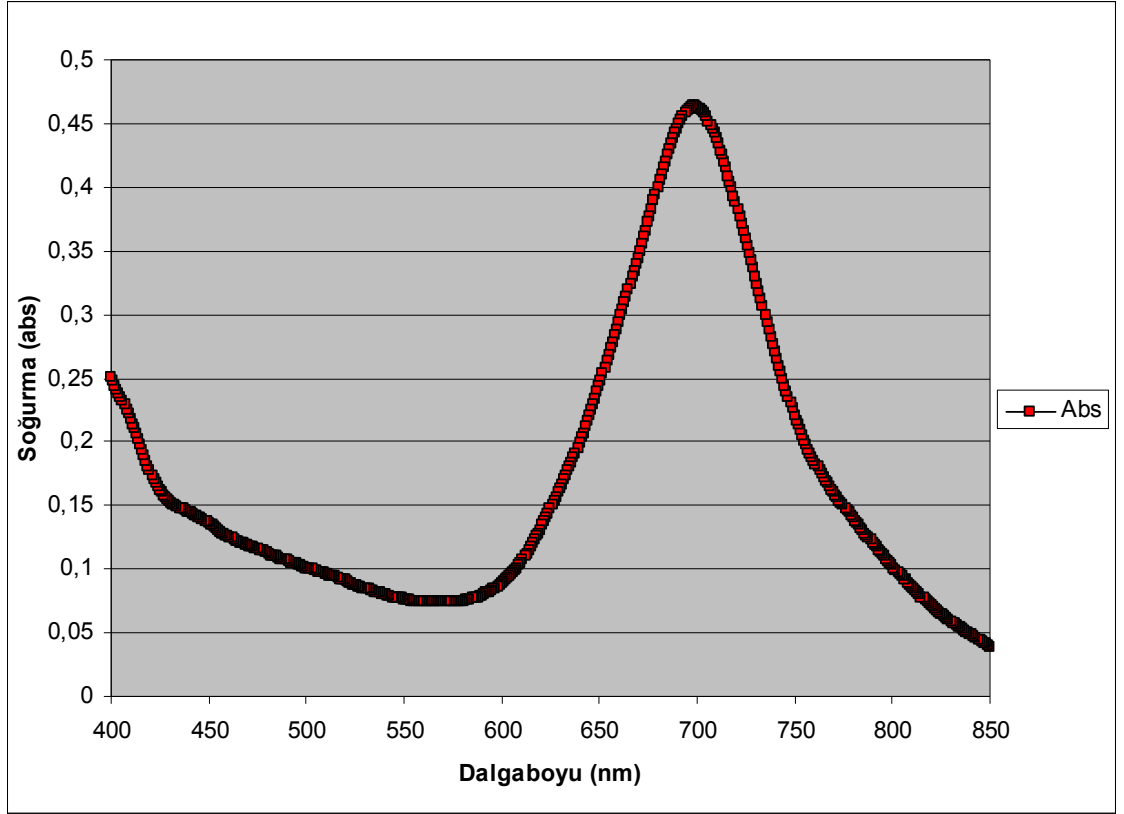
Örneğin soğurma spektrumu Labomed UVS-2800 model spektrometre ile alınmıştır.

1 mm kuartz hücre içerisinde  $2,45 \times 10^{-5}$  M lık çözeltinin 532 nm dalgaboyunda çizgisel soğurma katsayısı  $\alpha_0 = 1.53$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.1  $2,45 \times 10^{-5}$  M lık çözeltinin 1 mm kuartz hücre içerisinde 400 ile 850 nm arasındaki soğurma spektrumu

1 mm kuartz hücre içerisinde  $1,45 \times 10^{-5}$  M lık çözeltinin 532 nm dalgaboyunda çizgisel soğurma katsayısı  $\alpha_0 = 0.8$  olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.2  $1,45 \times 10^{-5}$  M lık çözeltinin 1 mm kuartz hücre içerisinde 400 ile 850 nm arasındaki soğurma spektrumu

#### 4.2 Z-Tarama Deney Verilerinin Analizi

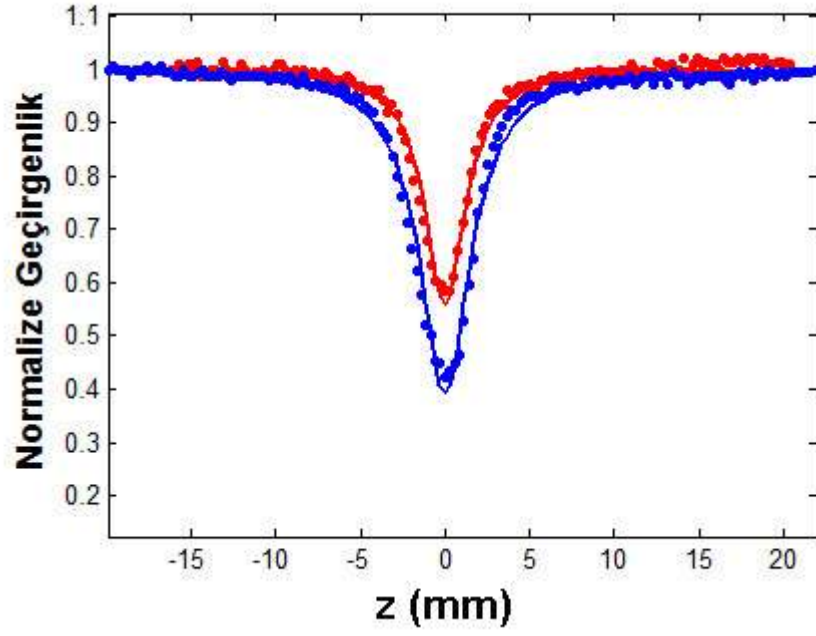
Elde edilen deney sonuçları Matlab tabanlı bir fit programıyla fit edilmiştir. Fit parametreleri, Çizelge 4.1-4.2’de açık yarık Z-tarama grafikleri ve optik sınırlama eğrileri Şekil 4.3-4.6’da gösterilmiştir.

Çizelge 4.1  $2,45 \times 10^{-5}$  M Azocalix\_ZnPc fit değerleri

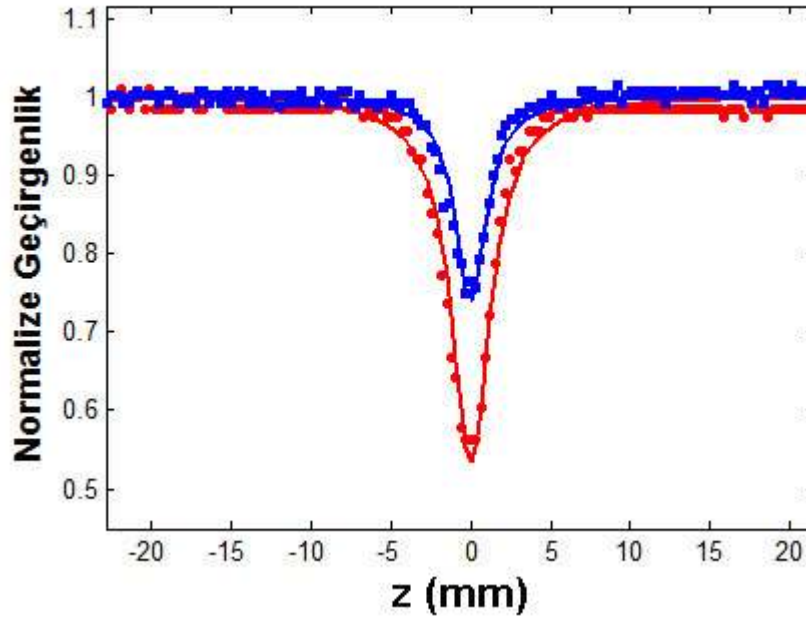
Giriş Gücü (mW)	$\alpha$ ( $cm^{-1}$ )	$\beta$ (cm/W)	$W_0$ ( $\mu m$ )	$I_0$ (GW/cm <sup>2</sup> )	$\kappa$ ( $\sigma_{ex}/\sigma_0$ )	$F_{sat}$ (J/cm <sup>2</sup> )
0,25	1,53	$1,4 \times 10^{-8}$	16,1	1,4	8,9	9,2
0,39	1,53	$1,4 \times 10^{-8}$	16	2,3	9,9	8,0
0,42	1,53	$1,5 \times 10^{-8}$	15,6	2,6	10,5	7,1
0,5	1,53	$1,5 \times 10^{-8}$	15,6	3,1	10,7	7,5
<b>Tüm güçlerde</b>	<b>1,53</b>	-----	-----	-----	<b>10,4</b>	<b>8,3</b>

Çizelge 4.2  $1,45 \times 10^{-5}$  M Azocalix\_ZnPc fit değerleri

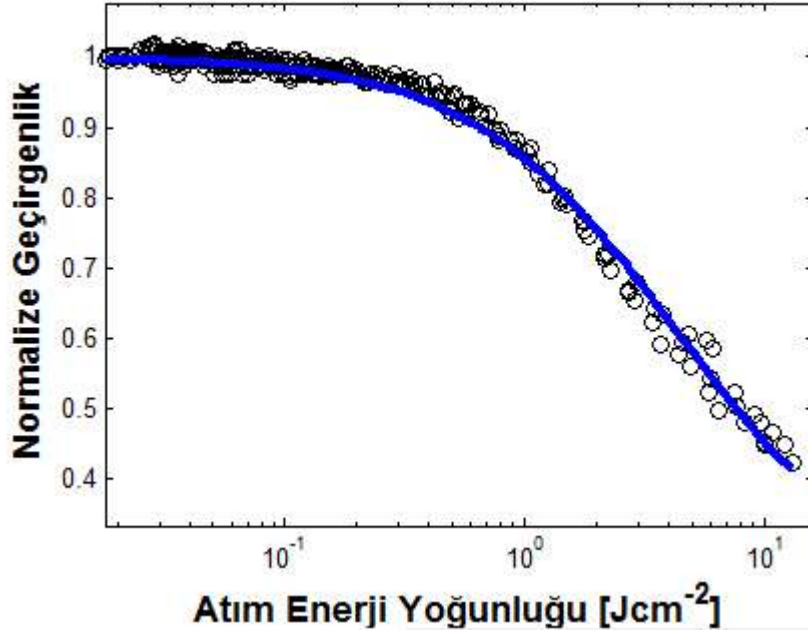
Giriş Gücü (mW)	$\alpha$ ( $cm^{-1}$ )	$\beta$ (cm/W)	$W_0$ ( $\mu m$ )	$I_0$ (GW/cm <sup>2</sup> )	$\kappa$ ( $\sigma_{ex}/\sigma_0$ )	$F_{sat}$ (J/cm <sup>2</sup> )
0,25	0,84	$6,5 \times 10^{-9}$	17,4	1,2	9,4	7,4
0,39	0,84	$7,4 \times 10^{-9}$	16,4	2,1	13,9	11,2
0,5	0,84	$8,2 \times 10^{-9}$	16,6	2,7	15,9	11,6
0,9	0,84	$6,9 \times 10^{-9}$	18,7	3,8	14,4	10
<b>Tüm güçlerde</b>	<b>0,84</b>	-----	-----	-----	<b>15,3</b>	<b>12</b>



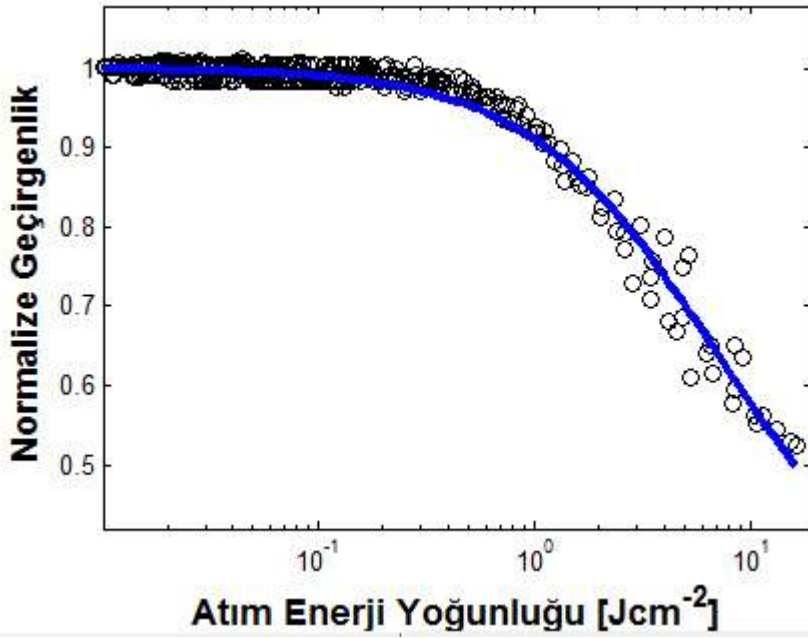
Şekil 4.3  $2,45 \times 10^{-5}$  M Azocalix\_ZnPc açık yarık Z-tarama grafiği



Şekil 4.4  $1,45 \times 10^{-5}$  M Azocalix\_ZnPc açık yarık Z-tarama grafiği



Şekil 4.5 2,45x10<sup>-5</sup> M Azocalix\_ZnPc optik sınırlama grafiği



Şekil 4.6 1,45x10<sup>-5</sup> M Azocalix\_ZnPc optik sınırlama grafiği

## 5. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında “Yeni Makromoleküler Hekzakükürt Katkılı Hekza-Ftalosiyanın-Hekzaçinko(II)” (Azocalix\_ZnPc) ftalosiyayinin çizgisel olmayan optik özellikleri araştırılmıştır. Malzemenin Z-tarama deneyleri Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Optik Malzemeler Araştırma Laboratuvarında yapılmıştır. Malzemenin 400 ile 800 nm arasında soğurma spektrumu incelenmiş ve Azocalix\_Zn nin 700 nm de Q bandına sahip olduğu görülmüştür. Bu durum  $\pi - \pi$  elektron geçişlerinden kaynaklanmaktadır.

Malzemenin  $\text{CHCl}_3$  çözeltilisinde 1 mm optik yollu kuartz hücre içerisinde Z-tarama deneyleri yapılmıştır. İlk olarak kapalı yarık Z-tarama deneyi yapılmış ve malzemenin 3. dereceden çizgisel olmayan kırılma tepkisi gösterdiği görülmüştür. Fakat bu etki yeterince kuvvetli ve düzgün olmadığı için değerlendirmeye alınmamıştır. Daha sonra malzemenin açık yarık Z-tarama deneyi yapılmıştır. Alınan sonuçlara göre malzemenin son derece kuvvetli çizgisel olmayan soğurma tepkisi gösterdiği gözlemlenmiştir. Bunun üzerine malzemedan 2 farklı konsantrasyonda %70 ve %75 çizgisel geçirgenlikte örnek hazırlanmıştır. Literatürde optik sınırlayıcılar için çizgisel geçirgenliklerin en az %60 ın üzerinde olması istenmektedir. Bu sayede çizgisel olmayan soğurma ve optik sınırlama özellikleri daha ayrıntılı incelenmiştir.

Azocalix\_ZnPc yapısında 6 adet ftalosiyanın bulunduran makromoleküler bir yapıdadır. Literatüre bakıldığında benzer yapıda olan başka bir ftalosiyanın ile çalışılmamıştır. Zn merkez atomlu benzer ftalosiyanınler ile çizgisel olmayan optik özellikleri ve optik sınırlama parametreleri karşılaştırılmış ve çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Aurelien Auger *et al.* (2003) hesapladıkları çizgisel olmayan optik katsayıları ve optik sınırlama parametreleri

Merkez Atom	Alkali zincir	Molarite (gL <sup>-1</sup> )	$\alpha_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$I_0$ (GWcm <sup>-2</sup> )	$\beta_{\text{eff}}$ (cmW <sup>-1</sup> )	$K(\sigma_{\text{ex}}/\sigma_0)$	$F_{\text{sat}}$ (J/cm <sup>2</sup> )
Zn	Hexyl	1,0	1,17	0,5	$4,0 \times 10^{-8}$	11,4	7,1
Zn	Decyl	1,0	1,17	0,5	$2,4 \times 10^{-8}$	11,7	13,6
Zn	Isoptyl	1,0	1,05	0,5	$4,0 \times 10^{-8}$	12,2	6,6
Azocalix	Hexyl	$2,45 \times 10^{-5}$	1,53	3,1	$1,5 \times 10^{-8}$	10,7	7,5

Optik sınırlama özellikleri optik sınırlama deneyi yapılarak, yada açık yarık Z-tarama deney sonuçlarından elde edilen verilerle incelenmektedir. Optik sınırlama deneyinden sadece sınırlama eşik değeri belirlenebilmektedir. Açık yarık Z-tarama deneyinden elde edilen verilere yapılan fit ile optik sınırlama parametreleri  $\kappa$  ve  $F_{\text{sat}}$  bulunabilmektedir. Optik sınırlama performansı ise  $\alpha_0$  çizgisel geçirgenlik,  $\beta$  çizgisel olmayan soğurma katsayısı  $\kappa$  ve  $F_{\text{sat}}$  optik sınırlama parametreleri olarak düşünülmektedir. İyi bir optik sınırlayıcı için yüksek  $\beta$ , yüksek  $\kappa$  ve düşük  $F_{\text{sat}}$  istenmektedir. Tüm bu verilere göre Azocalix\_Zn nin  $\beta$  değeri diğer Zn merkez atomlu ftalosiyaninkilere göre daha düşük olduğu görülmüştür. Yüksek konsantrasyonlu çözelti için  $\kappa$  ve  $F_{\text{sat}}$  değerlerinin birbirlerine son derece yakın oldukları gözlemlenmiştir. Aynı şekilde düşük konsantrasyonlu Azocalix\_Zn Pc değerleri karşılaştırıldığında bir öncekinden farklı olarak  $\kappa$  ve  $F_{\text{sat}}$  değerlerinin diğer araştırmalara göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Diğer taraftan iyi bir optik sınırlayıcı olarak bilinen ve aynı zamanda referans malzeme olarak da kullanılan C<sub>60</sub> ile kıyaslandığında Azocalix\_Zn nin  $\beta_1$  değerleri daha küçükken  $\kappa$  ve  $F_{\text{sat}}$  değerlerinin daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Çizelge 5.2 Hanack *et al.* (2003) hesapladıkları C<sub>60</sub>'a ait çizgisel olmayan optik katsayıları ve optik sınırlama parametreleri

Yapı	$\alpha_0$ (cm <sup>-1</sup> )	$I_0$ (GWcm <sup>-2</sup> )	$\beta_{\text{eff}}$ (cmW <sup>-1</sup> )	$\omega_0$ (μm)	$F_{\text{sat}}$ (Jcm <sup>-2</sup> )	K ( $\sigma_{\text{ex}}/\sigma_0$ )
Azocalix_Zn	1,53	3,1	$1,5 \times 10^{-8}$	15,6	7,5	10,7
C <sub>60</sub>	2,81	0,5	$6,6 \times 10^{-8}$	23,0	5,0	5,2

Sonuç olarak organik moleküllerde çift bağ yapısı ile yük transferi olmakta ve bu çizgisel olmayan optik özelliklere neden olmaktadır. İncelenen ftalosiyanın molekülü 6 adet Zn merkezli ftalosiyanın birbirine bağlanmasıyla oluşturulmuştur. Fakat ftalosiyanınlar arası bağlar yük transferine uygun olmadığından beklenildiği kadar iyi optik sınırlama özelliği göstermemektedir. Yapısında yapılabilecek kimyasal değişiklikler optik sınırlama özelliklerini iyileştirebilir. Teknolojik uygulamalar için de ince film haline getirilip çizgisel olmayan optik özellikleri araştırılabilir.

## KAYNAKLAR

- Auger, A., Blau, W., Burnham, P., Chambrier, I., Cook, M.J., Isare, B., Nekelsova, F. and O'Flaherty, S.M. 2003 Nonlinear Absorption Properties of Some 1, 4, 8,11, 15,18, 22, 25- Octaalkylphthalocyanines and Their Metallated Derivatives. *J. Mater. Chem.*, 13, 1042–1047.
- Boyd, R. W. 2003. *Nonlinear Optics*. Academic Press
- Chen, Y. 2002. Synthesis and Optical Limiting Properties of Axially Bridged Phthalocyanines: [(tBu<sub>4</sub>PcGa)<sub>2</sub>O] and [(tBu<sub>4</sub>PcIn)<sub>2</sub>O]. *Chem. Eur. J.* 8,18, 4248-4254.
- Chen, Y., Wang, D., Li Y. and Nie, Y. 2003. Optical Limiting of Eight β-octaoctyloxy-Phthalocyanines for Picosecond Pulses in Solution. *Optical Materials* 24, 581-587.
- De Diesbach, H. and Weid, E. 1927. *Helv. Chim. Acta*; 10: 886.
- Dini, D., Yang, G.Y. and Hanack, M. 2003. Perfluorinated phthalocyanines for optical limiting: Evidence for the Direct Correlation Between Substituent Electron Withdrawing Character and the Nonlinear Optical Effect. *Journal of Chemical Physics*, 119,9, 4857-4864.
- Gürek, A.G., Ahsen, V., Heinemann, F. and Zugenmaier, P. 2000. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **338**,97
- Gürek, A.G., Durmuş, M. and Ahsen, V. 2004. *New J. Chem.*, **28**, 693-699
- Hanack, M., Schneider, T., Barthel, M., Shirk, J.S., Flom, S.R. and Pong, R.G.S. 2001. Indium Phthalocyanines and Naphthalocyanines for Optical Limiting. *Coordination Chemistry Reviews* 219–221, 235–258.

Hanack, M. and Lang, M., *Adv. Mater.* 1994.; 6: 819.

Hanack, M. and Lang, M. 1995. Chemtracts; 8: 131.

Hanack, M., Datz, A., Fay, R., Keppeler, U., Koch, J., Metz, J., Metzger, M.,  
Schneider, O. and Schulce, H.J. 1989. Handbook of Conducting Polymers,  
Skotheim.

Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P. 1989. Phthalocyanines:Properties and Applications,  
Vol.1, New York.

Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P. 1993. Phthalocyanines:Properties and Applications,  
Vol.2, New York.

Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P. 1993. Phthalocyanines:Properties and Applications,  
Vol.3, New York.

Leznoff, C.C. and Lever, A.B.P. 1996. Phthalocyanines:Properties and Applications,  
Vol.4, New York.

Moser, F.H. and Thomas, A.L. 1993. The Phthalocyanines, *Manufacture and  
Applications*, CRC. Vol. II, Boca Raton: Florida.

O'Flaherty, S., Hold, S.V., Cook, M.J., Torres, T., Chen, Y., Hanack, M. and Blau, W.J.  
2003. Molecular Engineering of Peripherally and Axially Modified  
Phthalocyanines for Optical Limiting and Nonlinear Optics. *Advanced  
Materials*, 15, 1, 19-32.

Perry, J.W., Mansour, K., Lee, I.Y.S., Wu, X.L., Bedworth, P.V., Chen, C.T.,  
Marder, S.R., Miles, P., Wada, T., Tian, M. and Sasabe, H. 1996. *Science* 273,  
1533.

- Shirk, J.S., Pon, R.G.S., Flom, S.R., Boyle, M.E. and Snow, A.W. 1996. Pure Appl. Opt., 5, 701.
- Swarts, J.C., Langmer, E.H.G., Krokeide-Hove, N. and Cook, M.J. 2001. J.Mater. Chem. 11 434–443. Synthesis and Electrochemical Characterization of Some Long Chain 1,4,8,11,15,18,22,25-Octa-Alkylated Metal-Free and Zinc Phthalocyanines Possessing Discotic Liquid Crystalline Properties
- Sheik-Bahae, M. 1990. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. IEEE Journal of Quantum Electronics, 26, 4, 760-769.
- Sutherland, R.L., McLean, D.G. and Kirkpatrick, S. 2003. Handbook of Nonlinear Optics. New York Basel.
- Shirk, J.S., Pong, R.G.S., Flom, S.R., Heckmann, H. and Hanack, M. 2000. Effect of Axial Substitution on the Optical Limiting Properties of Indium Phthalocyanines J.Phys.Chem A 104, 1438-1449.
- Schultz, H., Lehmann, H., Rein, M. and Hanack, M. 1991. Structure Bonding,; 74: 41.
- Van der Pol, J.F., Neeleman, E., Zwikker, J.W., Nolte, R.J.M., Drenth, W., Aerts J., Visser, R. and Picken, S.J. 1989. Liq. Cryst., 6: 577.
- Wood, G. L., Miller, M.J. and Mott, G.A. 1995. Investigation of Tetrabenzporphyrin by the Z-scan Technique, 20, 9, 973.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Mehmet Ali ÖZDAĞ

Doğum Yeri : İSTANBUL

Doğum Tarihi : 25 Eylül 1982

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

### **Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)**

Lise : Haydarpaşa Anadolu Lisesi (2000)

Lisans : Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği Bölümü  
(Şubat 2006)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği  
Anabilim Dalı ( Şubat 2006-Ocak 2008)

### **Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl**

BİYEP/Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği 2006

BİYEP/Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği 2007