



**T.C.**  
**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FEMTOSANIYE LASER UÇUŞ ZAMANLI  
KÜTLE SPEKTROMETRESİ (FL-TOF)  
KULLANILARAK FULLEREN C<sub>60</sub>  
MOLEKÜLÜNÜN İNCELENMESİ**

**Yasemin GÜNDOĞDU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Temmuz-2014**  
**KONYA**  
**Her Hakkı Saklıdır**

## TEZ KABUL VE ONAYI

Yasemin GÜNDOĞDU tarafından hazırlanan “Femtosaniye Laser Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresi (FL-TOF) Kullanılarak Fulleren C<sub>60</sub> Molekülünün İncelenmesi” adlı tez çalışması 17/07/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

### Jüri Üyeleri

#### Başkan

Doç. Dr. Mehmet ERDOĞAN

#### Danışman

Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ

#### Üye

Yrd. Doç. Dr. Mehmet AKBAŞ

### İmza

M. Erdem



Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Aşır GENÇ  
FBE Müdürü

Bu tez çalışması BAP tarafından 13201013nolu proje ile desteklenmiştir.

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Bu tezdeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edildiğini ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

## **DECLARATION PAGE**

I hereby declare that all information in this document has been obtained and presented in accordance with academic rules and ethical conduct. I also declare that, as required by these rules and conduct, I have fully cited and referenced all material and results that are not original to this work.

Yasemin GÜNDOĞDU

Tarih: 07.07.2014

## ÖZET

### YÜKSEK LİSANS TEZİ

## FEMTOSANIYE LASER UÇUŞ ZAMANLI KÜTLE SPEKTROMETRESİ KULLANILARAK FULLEREN C<sub>60</sub> MOLEKÜLÜNÜN İNCELENMESİ

Yasemin GÜNDOĞDU

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ

2014, 66 Sayfa

Jüri

Danışman Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ  
Doç. Dr. Mehmet ERDOĞAN  
Yrd. Doç. Dr. Mehmet AKBAŞ

Bu tez çalışmasında, yüksek güçlü femtosaniye laserle birlikte TOF-MS (Time of Flight Mass Spectrometry) kullanılarak C<sub>n</sub> topak moleküllerinin ve özellikle C<sub>60</sub> fullerene molekülünün üretimi ortaya konmaktadır. Buna ilave olarak kütle spektrumundaki pik deseninin laser gücüne bağlılığı ortaya konmaktadır. Kütle spektrumunda C<sub>60</sub> molekülünün fragmentasyon desenindeki C<sub>n</sub><sup>+</sup>, (n=1...24) iyonlarının ve ana iyonun elde edilmesi çalışılmıştır. Bu tür iyonlaştırma sürecinde dalgaboyuna ve laser gücüne bağlı olarak femtosaniye kısa laser pulsları kullanılarak moleküler iyon elde edilebilmektedir. Aynı zamanda hedef olarak grafit kullanılmak suretiyle C<sub>n</sub><sup>+</sup> (n=1...60) karbon topaklarının birleşme yoluyla elde edilmesine çalışılmış ve elde edilen spektrum analiz edilmiştir. %99,5 saflıkta C<sub>60</sub> molekülünün ve grafitin bir hedef numune olarak kullanıldığı bu çalışmada, düşük laser yoğunluklarında alınan kütle spektrumunda çok küçük bir ana iyon gözlenmiştir. Bu çalışmada, 800 nm dalga boyu için yaklaşık olarak 10<sup>12-14</sup> W/cm<sup>2</sup> laser yoğunlukları kullanılmış ve sonuçlar tartışılmıştır. Buna ilave olarak aynı TOF sistemi ile nanosaniye laser sisteminde grafit ve C<sub>60</sub> numunesi için 355nm, 532nm ve 1064 nm dalgaboyu kullanılmış ve elde edilen sonuçlar yorum olarak tartışılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** C<sub>60</sub>, Femtosaniye, Fullerene, Grafit, İyonizasyon, Laser, Nanosaniye, Spektrometre, TOF

## ABSTRACT

## MS THESIS

### INVESTIGATION OF FULLERENE C<sub>60</sub> MOLECULA FEMTOSECOND LASER-TIME OF FLIGHT (FL-TOF) MASS SPECTROMETRY

Yasemin GÜNDOĞDU

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF  
SELÇUK UNIVERSITY  
THE DEGREE OF MASTER OF SCIENCE OF PHYSIC

Advisor: Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ

2014, 66 Pages

#### Jury

Advisor Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ

Assoc. Prof. Dr. Mehmet ERDOĞAN

Asst. Prof. Dr. Mehmet AKBAŞ

In this study, C<sub>n</sub> cluster molecular ions and especially C<sub>60</sub> fullerene molecule have been produced and analysed using high power fs laser system connected to a TOF-MS. Additionally, peak distribution in mass spectra have been presented depending on laser power. The C<sub>n</sub><sup>+</sup> (n=1...24) cluster ions in the fragmentation pattern of C<sub>60</sub> molecule and parent ion have been obtained and analysed in some details. In addition, C<sub>n</sub><sup>+</sup> (n=1...60) cluster ions have been produced during the recombination process from graphite precursor and the spectrum analysed. In this study, C<sub>60</sub> fullerene molecule and graphite structure both have a purity of %99,5 have been used as precursor material for this analysis, a very small peak of molecular ion has been obtained at the low laser intensities. About 10<sup>12-14</sup> W/cm<sup>2</sup> laser intensities at 800 nm wavelength have been used and results have been analysed in some details. In addition, with the same TOF system nanosecond laser that has 355nm, 532nm and 1064 nm wavelength used both graphite and C<sub>60</sub>, obtained results are discussed in interpretation.

**Keywords:** C<sub>60</sub>, Femtosecond, Fullerene, Graphite, Ionization, Laser, Nanosecond, Spectrometry, TOF

## ÖNSÖZ

Bu tez çalışması süresince her türlü yardım ve fedakârlığı sağlayan, bilgi, tecrübe ve güler yüzü ile çalışmama ışık tutan, ayrıca bana bu çalışmayı vererek kendimi geliştirmeye yönelik de birkaç adım ileride olmamı sağlayan, çalışmamın yöneticisi Sayın Hocam Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ'a,

Bilgi ve tecrübesiyle bana ve çalışma arkadaşlarıma değerli katkılarından dolayı Sayın Prof. Dr. Kenneth W.D. LEDİNGHAM'a

Çalışmam esnasında bana yardımlarını esirgemediği için Abdullah KEPCEOĞLU'na, Sayın Hocam Yard. Doç.Dr. Haziret DURMUŞ'a,

Bu çalışmayı, yetiştirmemde emeği geçen ve benden maddi, manevi hiçbir desteği esirgemeyen aileme ithaf ederim.

Yasemin GÜNDOĞDU  
KONYA-2014

## İÇİNDEKİLER

<b>ÖZET .....</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>v</b>
<b>ÖNSÖZ .....</b>	<b>vi</b>
<b>İÇİNDEKİLER.....</b>	<b>vii</b>
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR.....</b>	<b>ix</b>
<b>1. GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI .....</b>	<b>1</b>
1.1.C <sub>60</sub> molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	2
1.2.Kaynak araştırması .....	3
<b>2. MATERYAL VE YÖNTEM .....</b>	<b>7</b>
2.1. Laser.....	7
2.1.1. Einstein katsayıları.....	9
2.1.2. Laser spot yarıçapı, alanı ve hacminin belirlenmesi.....	11
2.1.3. Femtosaniye laser demet karakteristiği.....	12
2.2. Femtosaniye Laser Sistemi .....	13
2.2.1. Laser Demet Yükseltici Sistemi: .....	14
2.2.2. Puls Esnetme ve Sıkıştırma Süreçleri: .....	15
2.2.3. Rejeneratif yükseltici: .....	16
2.2.4. Multi-Pass Yükseltici: .....	17
2.3. Mode locking .....	19
2.4. Uçuş zamanlı kütle spektrometresi .....	23
2.4.1. Çözünürlük.....	28
2.4.2. Vakum pompası .....	29
<b>3.ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR .....</b>	<b>32</b>
3.1. C <sub>60</sub> Molekülünün Ayrışmalı İyonlaştırma Süreçleri.....	32
3.1.1 Nanosaniye Laser Kullanılarak C <sub>60</sub> Ayrışmalı İyonlaştırma Çalışmaları. 33	
3.1.2 Femtosaniye Laser Kullanılarak C <sub>60</sub> Ayrışmalı İyonlaştırma Çalışmaları 37	
3.2. Grafit Hedeften Puls Laser Yardımıyla Yeniden Birleştirme Süreçleri .....	39
3.2.1 Nanosaniye Laser Pulsları Kullanılarak Grafit Hedeften Yeniden Birleştirme Süreçleri .....	41
3.2.2 Femtosaniye Laser Pulsları Kullanılarak Grafit Hedeften Yeniden Birleştirme Süreçleri .....	44

<b>4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>47</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>50</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ .....</b>	<b>57</b>

## SİMGELER VE KISALTMALAR

### Simgeler

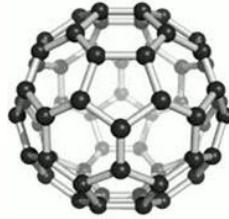
C	Karbon
C <sub>60</sub>	Karbon Altmış
$\lambda$	Dalgaboyu
He	Helyum
$\omega_0$	Spot Yarıçapı

### Kısaltmalar

UV	Mor ötesi(Ultraviyole)
VIS	Görünür Bölge(Visible)
IR	Infrared (Kızılötesi)
FS	Femto Saniye
REMPI	Resonance Geliştirilmiş Çok fotonlu İyonizasyon (Resonance Enhanced Multiphoton Ionization)
RE-TOF	Reflectron Uçuş Zamanı
TOF	Uçuş Zamanı (Time of Flight)
TOF-MS	Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresi(Time of Flight Mass Spectrometry)
SIMS	(İkincil İyon Kütle Spektrometresi) Secondary Ion Mass Spectrometry
FWHM	Yarı Maksimumda Tam Genişlik (Full width at half maximum)
CPA	Chirped Puls Amplification (Daraltılmış Puls Yükseltgeme)

## 1. GİRİŞ VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

Nanoteknolojinin gelmesiyle dünyada pek çok yeni bileşik ve materyal gibi oldukça üst düzey bir gelecek vadeden fullerene moleküler yapısı da ortaya konmuştur. Fulleren molekülü, karbon atomlarından meydana gelmiş içi boş bir küre formundadır. Silindirik fullereneler “karbon nanotüp” olarak, küresel formda olanları ise “buckyball” olarak adlandırılmaktadır. Fullerenenin yapısı grafit ve elmas gibi yapılara benzer özellikte olmakla beraber grafit ve elmasa ek olarak farklı bir karbon allotropu olarak kabul edilmektedir.



**Şekil 1.1.** Fulleren grubundan  $C_{60}$  ‘buckyball’ molekülünün görüntüsü

Fulleren ismi ilk olarak mimar R. Buckminster Fuller’in tasarladığı jeodezik kubbenin  $C_{60}$  molekülüne benzerliğinden dolayı Kroto ve Smalley tarafından verilmiştir. Kafes formundaki molekülün hexagonal ve pentagonal yüzeylerinin belirlenmesinde Euler Teoremi kullanılmıştır.

Laboratuvarda, asal atmosferde (He ortamında) karbonun buharlaşması ile elde edilen bu parçacık doğada shungite adı verilen taş formundaki yapılarda çok az miktarda bulunmaktadır. Bu nedenle laboratuvar ortamında özel yöntemlerle elde edilmektedir (Buseck, 2002).

$C_{60}$  molekülü kütle halindeki karbondaki pekçok özelliğe sahiptir. Küresel formdaki fullerene  $C_{60}$  molekülü düzenli yapısı ve özellikleri nedeniyle bilimsel olarak üzerinde geniş temelli incelemeler yapılmaktadır. Fizikte, yüksek süper iletkenliğe bağlı olarak nanotüplerdeki fullerene davranışlarının incelenmesinde, kimyada fullereneden hazırlanabilen yeni bileşikler elde edilmesinde, malzeme biliminde katkılama ve ara yerleştirme yapılarak film ve kristal formdaki nanoyapılar elde edilmesinde, makine mühendisliğinde optik limitlerindeki potansiyelinden yararlanılarak oyuk fotodirençleri için fotokondüktör uygulamaları fullerene ile yapılan bazı çalışmalardır.

### 1.1.C<sub>60</sub> molekülünün fiziksel ve kimyasal özellikleri

Fullerenelerin, benzen, toluen ve kloroform gibi çözücüler içinde çözüldüğü bilinmektedir. Fullerene tozuyla toluen karıştırılırsa kırmızı bir solüsyon elde edilir. Çözücü buharlaştırılırsa saf karbon kristalleri görünür. Fullerenler için en iyi çözelti karbondisülfid (CS<sub>2</sub>) çözeltisidir.

**Tablo 1.1.** C<sub>60</sub> molekülünün bazı özellikleri

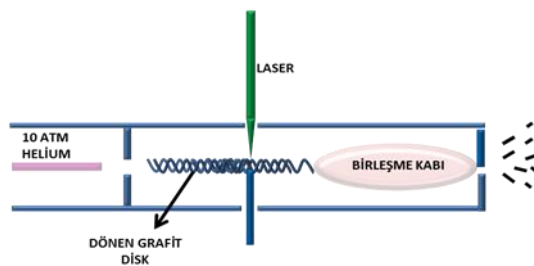
Ortalama C-C Arası Mesafe	1,44 Å
C <sub>60</sub> Topunun Dış Çapı	7 Å
Kütle yoğunluğu	1,72 g/cm <sup>3</sup>
Birincil İyonizasyon Potansiyeli	7,58 eV
İkincil İyonizasyon Potansiyeli	11,5 eV
Standart Oluşum Isısı	9,08 kcal/mol
Kırılma İndisi	2,2 (600nm)

C<sub>60</sub> molekülünün toksik özellik göstermediği yapılan çalışmalarla kanıtlanmıştır. Bu doğrultuda UV-VIS, Raman, IR-Spektroskopi ve küçük açı nötron saçılma (SANS) spektroskopik teknikleri kullanılarak su içindeki fullerene C<sub>60</sub> molekülünün davranışları incelenmiştir. Biyomedikal alanlar için gerekli olan bu çalışma sonucunda yapılan hesaplamalarda su içindeki C<sub>60</sub> molekülünün kararlı yapıda kafes parçacığı formunda olduğu belirlenmiştir (Scharff *ve ark.*, 2004).

Fullerene içeren organik moleküllerin fotokimyasal dinamiklerinin belirlenmesi biyolojik analizlerde önemlidir. SIMS ile inceleme yapılacak yüzeyin organik olması ve bu yüzeyin depozisyon yapılarak kaplanması iyon verimini artıracaktır, tek atomlu Au<sup>+</sup> ve çok atomlu C<sub>60</sub><sup>+</sup> iyonları doku üzerine kaplanarak yapılan çalışmada, C<sub>60</sub><sup>+</sup> yapısından alınan spektrumda doku ile ilgili çok daha iyi moleküler bilgi elde edilmiştir. Bu durumda çok atomlu moleküllerin data elde etmede daha avantajlı olduğuna bir kanıttır (Jones *ve ark.* 2007).

## 1.2.Kaynak araştırması

Fullerenleri oluşturmak için Şekil 1.2'deki gibi bir düzenek kullanılmıştır. Bu düzenekte, He gazı ortamına konan bir grafit hedefin laser ablasyonu ile C<sub>60</sub> üretimi gerçekleştirilmiştir. Yoğun laser pulsuları kullanılarak gerçekleştirilen laser ablasyonu yoluyla sıcak karbon plazması üretilmektedir. Bu sıcak plazmanın gaz ortamı içinde karbon demetleri haline dönüştüğü uçuş zamanlı kütle spektrometresi kullanılarak gözlemlenmiştir (Kroto *ve ark.*, 1985).



Şekil 1.2. Fulleren molekülünün keşfi için laser ablasyon kaynağı şematik gösterimi

Laser ablasyon kaynağı kullanılarak ölçülen kütle spektrumu, uçuş zamanlı kütle spektrometresi kullanılarak, yüksek sıcaklıklar uygulanarak buharlaştırılan C<sub>60</sub> molekülü, laser kullanılmak sureti ile iyonlaştırmalı ayırıştırma sürecine tabi tutulmuş oldukça başarılı bir sonuç elde edilmiştir (Rohlfing *ve ark.*, 1984).

Genel yapısının keşfedilmesinden sonra fullerene molekülü üzerinde teorik ve deneysel olarak parçalanma ve iyonlaşma mekanizmaları oldukça yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Fullerene molekülünün laser ile etkileşmesi sonucunda meydana gelen parçalanma iki şekilde olmaktadır. Bu süreçlerden ilkinde C<sub>n</sub>, n<32 durumunda parçalanma sonucunda ortaya çıkan ürünler nötral C<sub>3</sub> kaybı yoluyla gerçekleşirken, ikinci durumda; n>32 durumu için parçalanma süreci C<sub>2</sub> kaybı şeklinde gerçekleşmektedir. Yani; fulleren C<sub>60</sub> molekülü için parçalanma sürecindeki ardışık kayıpların ikinci durumda meydana geldiği literatürden iyi bilinmektedir (O'Brien *ve ark.*, 1988).



Fullerene  $C_{60}$  molekülünün farklı yoğunlukta helyum ortamı içindeki davranışları uçuş zamanlı kütle spektrometresi kullanılarak alınan kütle spektrumunda farklı özellikler gösterdiği ortaya konmuştur (Nd: Yag laser, 266 nm, 10 ns). He olmadan alınan  $C_{60}$  molekülünün spektrumunda  $C_1$  ve  $C_2$  gibi küçük parçalanmalar önemsiz boyutta yer almasına karşın %2'lik He bulunan ortamda alınan  $C_{60}$  spektrumunda başlangıçtaki parçalanmalar daha belirgin özellik gösterdiği kanıtlanmıştır (Biasioli ve ark., 1997).

Moleküllerin titreşim durumları infrared spektroskopi ile gözlenebilmektedir fakat bu sistemin dezavantajı çözünürlüğünün düşük olması ve duyarlılığının sınırlı olmasıdır. REMPI (Resonance Enhanced Multiphoton Ionization) tekniğinde ise IR laser ile molekülün titreşim durumları ile ilgili daha yüksek çözünürlük ve hassasiyetle bilgi alınabilmektedir. Görünür ve UV bölgelerde 118, 212.8, 266, 355, 532 nm dalga boylarında laserler kullanılarak fullerene moleküllerinin yüksek iç uyarmalara uğradığı iyi bilinmektedir.  $C_{60}$  molekülünün lineer uçuş zamanlı kütle spektrometresi (LTOF) kullanılarak multifoton sürecinin incelenmesi aşamasında, iyonlaşma, parçalanma ve desorption mekanizmalarının ayrı ayrı laser sistemleri kullanılarak uyarıldığı  $C_{60}$  molekülünde meydana gelen süreçler açıkça gözlenmiştir (Wurz ve Lykke, 1992).

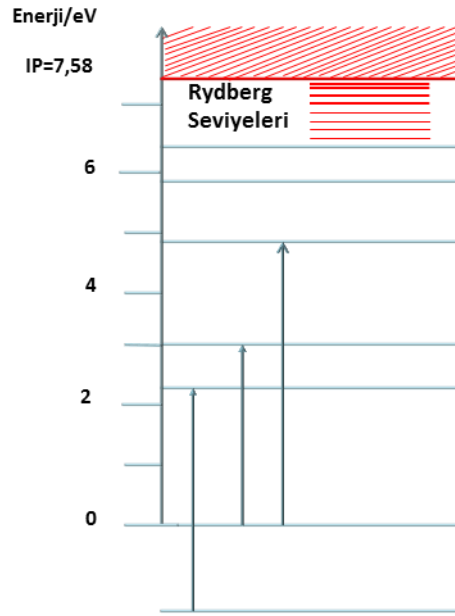
Kısa pulslu X-ray laserler için yapılan araştırmada  $C_{60}$  molekülü 150 mikron boyutunda ince bir tabaka haline getirilerek 10 mJ laser enerjisinde  $4 \times 10^7$  W/cm<sup>2</sup> yoğunlukta sinyal alınamadığını ancak  $4 \times 10^8$  'de molekülde parçalanmaların olduğu gözlemlenmiştir (Wülker ve ark., 1994).

**Tablo 1.2**  $C_{60}$  molekülünde meydana gelen parçalanma süreci

$C_{60} + nh\nu \rightarrow C_{60}^+ + e^- \rightarrow C_{60}^*$	İyonizasyon
$\rightarrow C_{60}^* \rightarrow C_{60} + h\nu'$	foton yayılımı
$\rightarrow C_{58} + C_2 + e^-$	Parçalanma(iyonlar)
$\rightarrow C_{58} + C_2$	Parçalanma(nötral)
$\rightarrow C_{60} + e^-$	gecikmiş iyonlaşma
$\rightarrow C_{58}^+ + C_2$	gecikmiş parçalanma
$\downarrow C_{56}^+ + C_2$	ardışık parçalanma
$\downarrow C_{54}^+ + C_2$	ardışık parçalanma süreci
$\rightarrow C_{60-2n}^+ + C_{2n} + e^-$	

$C_{60}$  molekülünün spektrometre kullanılarak çok foton uyarma ile molekülde meydana gelebilecek olaylar Tablo 1.2 ile verilmektedir (Wurz ve Lykke, 1992).

Tüm bu bilgiler doğrultusunda 100 fs ile 200 mJ, 790 nm dalga boyuna sahip femtosaniye laser sistemi kullanılarak yeterince güçlü elektromanyetik alan ile  $C_{60}$  molekülünün etkileşmesinde çoklu iyonlaşma ve parçalanma sürecinin gerçekleşmesi için en az iki plazmona ihtiyaç duyulduğunu belirtmektedir. Bu sonuç daha önceden parçalanma için gözlenen eşik enerjisine daha doğal bir yorum sağlamaktadır (Hunsche ve ark., 1996).



**Şekil 1.3.**  $C_{60}$  molekülünün iyonlaşma potansiyelini gösteren elektron enerji seviye diyagramı (Hertel, 2005).

$C_{60}$ 'ın soğurma spektrumunu ele alınarak ve bu spektrumun tek elektronun enerji seviye diyagramına bağlı geçişleri Şekil 1.3. ile gösterilen çalışmada Bauernschmitt ve ark. tarafından ortaya konulmuştur. Çalışma sonucunda fullerene grubundaki moleküllerin zamana bağlı dipol geçişleri teorik olarak hesaplanarak elde edilmiştir.

O'Brien ve ark. tarafından parçalanma süreçleri açık bir şekilde ortaya konmuştur. Bu sonuçlara göre, fullerene  $C_{60}$  molekülünün teorik hesaplamalarda  $C_2$  kayıplarının gerçekleşmesi için gerekli enerjinin 11 eV olması gerektiği hesaplanmıştır. Ancak deneysel çalışmalarda parçalanma sürecindeki enerjinin 7,58 eV olduğu belirtilmektedir (Bouse ve Scuseria, 1998). Deney ve teorik sonuç arasındaki yaklaşık 3 eV' luk enerji farkı Boese'nin çalışmalarında ortaya konmuştur. Fullerene sınıfındaki moleküllerin iyonlaşma enerjilerinin belirlendiği çalışmada  $C_{60}$  molekülünün iyonlaşma

enerjisinin 7,54-7,61 eV aralığında olduğu Knudsen hücreli kütle spektrometresi kullanılarak belirlenmiştir (Boltalina ve ark., 2000).

TOF- MS kullanılarak 790 nm’de 100 fs laser pulsu ile uyarılan fullerene C<sub>60</sub> molekülünün incelenme çalışmasında O’Brien ve ark. fullerene moleküllerinin fotofiziksel özelliklerini tespit ettikleri çalışmayla benzer doğrultuda olduğu ve parçalanma sürecinde meydana gelen kayıpların C<sub>2</sub> kaybından kaynaklandığı ispatlanmıştır (Hunsche ve ark. 1996). 500 °C sıcaklık altında buharlaştırılarak 800 nm’de 4,5 ps ve 25 fs laser pulsları ile uyarılan fullerenlerin yeterli enerjiyle uyarıldığında titreşim serbestlik derecelerinin çiftlenerek moleküler füzyon ile büyük karbon moleküllerininin (C<sub>60</sub><sup>+</sup>)<sub>2</sub>, (C<sub>60</sub><sup>+</sup>)<sub>3</sub> oluşabileceği kanıtlanmıştır. Ayrıca fullerene C<sub>60</sub> molekülünün 25fs ve 4,5 ps sürelerinde molekülün 25 fs’de parçalanma olmadan üçüncü iyonlaşmanın gerçekleştiği kütle spektrumundan gözlenmiştir (Campbell ve ark., 2006; Zhang ve ark., 1986).

## 2. MATERYAL VE YÖNTEM

### 2.1. Laser

Laser kelime anlamı ‘Light amplification by stimulated emission of radiation’ ifadesindeki sözcüklerin baş harflerinin bir araya gelmesiyle oluşur ve uyarılmış ışığın yayılımından ışığın yükseltilmesi anlamına gelir. Uyarılmış ışığın yayılması kavramı ilk olarak Einstein tarafından ortaya konmuştur.

Laserler yoğun ışık demetinden oluşmuş ışığın yükseltgenmesiyle elde edilen koherent (eş fazlı) ve monokromatik (tek renkli) olan aletlerdir. Laser ile  $10^9$  (nano) Watt’tan  $10^{21}$  Watt’ a kadar olan oranlarda güç üretebilmektedir. Nanosaniye laser, pikosaniye laserlerden sonra son olarak femtosaniye laser saniyede  $10^{-15}$  ile en kısa puls üretimi gerçekleştirebilmektedir.

Laserler kısa demet pulslarını üretmek için kompakt disk oynatıcılarda, endüstriyel olarak kesme, delme ve işleme işlemlerinde, sağlık alanında göz bozukluklarının tedavisinde ve diğer medikal alanlarda kullanımı olan teknolojinin modern araçlarından biridir.

Laserin karakteristik özelliklerinin daha iyi anlaşılabilmesi için laser ile madde tepkimeye sokularak incelenmelidir. Bu süreç spektroskopi olarak tanımlanır.

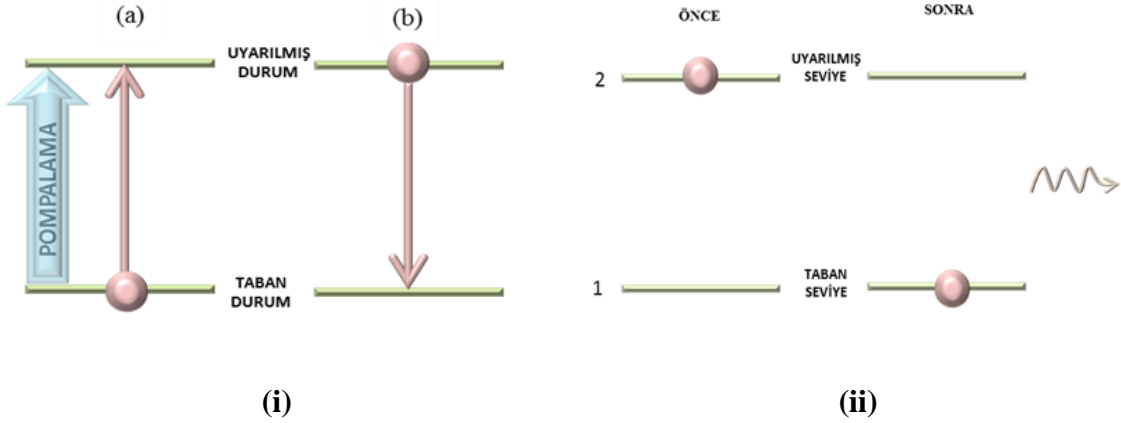
Dalga boyu  $\lambda$  olan bir fotonun enerjisi

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu \quad 2.1$$

olarak ifade edilir. Burada h Planck sabiti ( $6,62 \times 10^{-34}$  J.s) ve c ışık hızıdır ( $3 \times 10^8$  m/s).

Şekil 2.1(i)’de gösterilen iki seviyeli sistemde taban durumundan uyarılmış seviyeye pompalama ile geçiş yapan bir parçacık orada  $10^{-15}$  ile  $10^{-8}$  saniye arasında değişen hayat süresine sahiptir. Daha sonra bu uyarılmış durumdaki parçacık çeşitli mekanizmalarla taban durumuna geri döner. Parçacık ile ışığın etkileşme süreci üç şekilde incelenir. İlk olarak taban seviyede bulunan parçacık uyarılmış seviyeye pompalandıktan sonra uyarılmış seviyenin hayat süresi kadar orada kalır ve dalga boyu  $\lambda_{21}$  olan bir foton yayarak kendiliğinden taban duruma geri döner, meydana gelen süreç

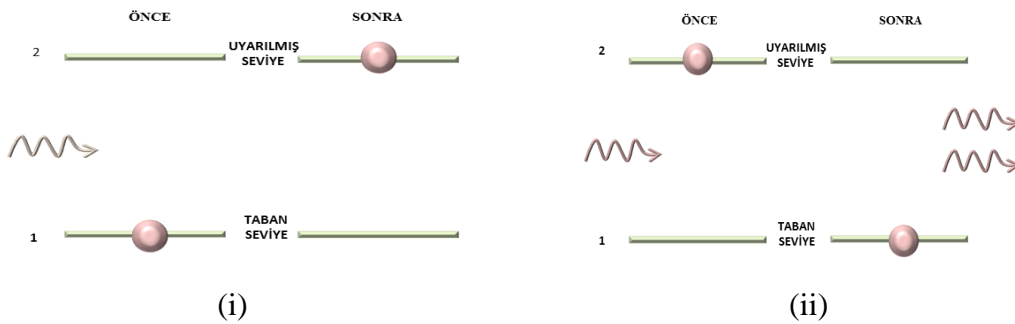
kendiliğinden yayılma olarak adlandırılır ve bu durum şekil 2.1(ii)'deki gibi gerçekleşmektedir. Uyarılmış seviyelerin hayat süresinden bahsedilirken taban durumun hayat süresinin sınırsız olduğu kabul edilir.



**Şekil 2.1 (i)** Taban durumundan uyarılmış seviyeye pompalama (a) bir foton soğurma, uyarılmış seviyeden taban durumuna geri dönme (b) bir foton salma olarak adlandırılır. **(ii)** Pompalanarak üst seviyeye geçiş yapan parçacığın kendiliğinden taban seviyeye geri dönmesine kendiliğinden yayılma denir.

Şekil 2.1(ii) ile gösterilen 1 ve 2 seviyeleri arasındaki enerji farkı

$$\Delta E_{21} = h\nu_{21} = \frac{hc}{\lambda_{21}} \quad 2.2$$

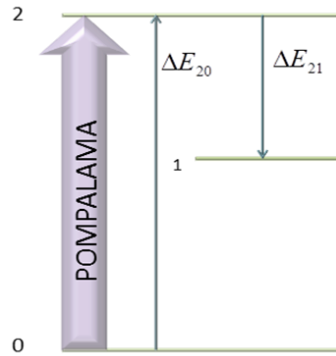


**Şekil 2.2. (i)** Parçacığın foton soğurarak bir üst enerji seviyesine geçmesine soğurmalı etkileşme denir. **(ii)** Taban durumundan foton soğurarak uyarılmış seviyeye geçiş yapan parçacık bir fotonla etkileşerek uyarılır ve etkileştiği fotonla aynı enerjide, aynı doğrultuda ikinci bir foton yayarak taban seviyeye geri döner.

denklemleri ile verilir. Dalga boyu  $\lambda_{21}$  metre olarak ifade edilir, enerji ifadesi joule cinsinden hesaplanır. Parçacık ve ışığın etkileşme sürecinin ikincisi soğurmalı etkileşmedir ve bu süreçte dalga boyu  $\lambda_{21}$  olan bir foton ile parçacık etkileşir ve bu etkileşme esnasında parçacık tarafından bir foton soğurulur. Bu süreçten sonra parçacık

bir üst enerji seviyesine şekil 2.2(i)' de gösterildiği gibi geçiş yapar ve parçacığın foton soğurarak bir üst enerji seviyesine geçmesine soğurma denir.

Etkileşme süreçlerinden üçüncüsü ise uyarmalı ışımadır. Uyarmalı ışımada ise taban durumundan foton soğurarak uyarılmış seviyeye geçiş yapan parçacık bir fotonla etkileşerek uyarılır ve etkileştiği fotonla aynı enerjide, aynı doğrultuda ikinci bir foton yayarak taban seviyeye geri döner. Böylece bir foton yükseltgenerek benzer iki foton oluşur. Şekil 2.2(ii) ile şematize edilen ve Şekil 2.3 ile gösterilen bu süreç uyarmalı ışıma olarak adlandırılır.



**Şekil 2.3.** Taban durumda ve ikinci uyarılmış seviye arasındaki enerji farkı  $\Delta E_{20}$ , birinci uyarılmış seviye ve ikinci uyarılmış seviye arasındaki enerji değişimi  $\Delta E_{21}$  ile ifade edilir.

Taban durumdaki parçacıkların nüfus yoğunluğu  $N_1$ , birim hacimdeki parçacıkların sayısını ifade eder. Bir soğurma ortamının uzunluğu  $L$  olmak üzere laser demetinin yoğunluk değişimi ifadesi

$$I = I_0 e^{-\sigma_{20} N_1 L} \quad 2.3$$

ile gösterilmektedir. Denk. 2.3, Beer Lambert Kanunu olarak bilinir. Burada  $I_0$  demetin yoğunluğunu,  $\sigma_{20}$  ise taban seviye ile taban seviyenin üzerindeki uyarılmış seviyeler arasındaki soğurma tesir kesitini ifade etmektedir. Demet soğurulma miktarı taban durumdaki parçacıkların nüfus yoğunluğuna ve ortamın kalınlığına bağlıdır. Denk. 2.3'de ki üstel ifadenin üssü yani nüfus yoğunluğu  $N_1$  ve ortamın uzunluğu ( $L$ ) büyüdükçe laser demetinin yoğunluğu azalacaktır.

### 2.1.1. Einstein katsayıları

Şekil 2.2(ii) ile gösterildiği gibi iki enerji seviyesinden oluşan bir sistemi ele aldığımızda enerjisi  $E_1$  olan taban seviyedeki parçacıkların popülasyonu  $N_1$ , enerjisi

$E_2$  olan uyarılmış seviyedeki parçacıkların popülasyonunu da  $N_2$  olarak alırsak toplam popülasyon

$$N = N_1 + N_2 \quad 2.4$$

denkleme eşit olur. Daha önceki bölümde bahsedilen geçiş türleri için ilk olarak taban seviyeden uyarılmış seviyeye geçiş esnasında ki foton soğurulma süreci için

$$\frac{dN_2}{dt}_{soğ} = \rho N_1 B_{12} \quad 2.5$$

denklemini tanımlanır. Burada  $\rho$  seviyeler arasındaki enerji yoğunluğu oranını belirtir. Taban seviyeden popülasyon değişimi etkilemeli salınım için geçiş oranı

$$\frac{dN_1}{dt}_{uyr} = \rho N_2 B_{21} \quad 2.6$$

ifadesine eşittir ve 2.5 ve 2.6 denklemlerinde belirtilen  $B_{12}$  ve  $B_{21}$  ifadeleri  $\rho$  yoğunluğundaki enerji alanı için sabitlerdir. Kendiliğinden yayılma sürecinde taban seviyenin popülasyon değişimi

$$\frac{dN_1}{dt}_{knd} = N_2 A \quad 2.7$$

ile verilmektedir. Kendiliğinden yayılma süreci dış bir alana bağlı değildir ve A ile orantılıdır. Denklem 2.5, 2.6 ve 2.7'de bulunan katsayılar Einstein'ın A ve B katsayıları olarak adlandırılır. Enerji seviyeleri arasında termal denge durumunda

$$N_1 B_{12} \rho = N_2 B_{21} \rho + N_2 A \quad 2.8$$

2.8 denklemi şeklinde kararlılık şartı yazılır ve buradan enerji yoğunluğu  $\rho$

$$\rho = (N_1 B_{12} / (N_2 B_{21}) - 1)^{-1} A / B_{21} \quad 2.9$$

denk. 2.9 ile ifade edilmektedir. Ayrıca termal denge durumunda enerji seviyeleri arasındaki popülasyon oranı Boltzmann faktörüne göre

$$\frac{N_1}{N_2} = \exp\left(-\frac{E_1 - E_2}{kT}\right) \quad 2.10$$

denklemleri ifade edilmektedir. Burada  $k$  Boltzmann sabiti,  $T$  ise sıcaklığı ifade etmektedir. Enerji yoğunluğu ifadesi  $\rho \rightarrow \infty$  ve sıcaklık  $T \rightarrow \infty$  iken, B-katsayısı  $B_{12} = B_{21} = B$  olur. Bohr postülalarından

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad 2.11$$

denkleminde  $\nu$  demetin frekansdır ve enerji yoğunluğu ifadesi tekrar yazılacak olursa

$$\rho = \left( \exp\left\{\frac{h\nu}{kT}\right\} - 1 \right)^{-1} A/B \quad 2.12$$

denklemleri elde edilir ve burada  $A/B$  oranını bulmak için Rayleigh-Jeans kanunu ile 2.12 denklemleri birleştirildiğinde

$$A/B = (8\pi/c^3)h\nu^3 \quad 2.13$$

2.13 denkleminde Einstein katsayıları oranı  $A/B$  elde edilir.

### 2.1.2. Laser spot yarıçapı, alanı ve hacminin belirlenmesi

Dalga boyu  $\lambda$  olan laser demetinin çapı  $d$  olmak üzere, odak uzunluğu  $f$  olan bir lens ile odaklanması durumunda elde edilebilecek minimum spot yarıçapı

$$r = 2,44 \frac{\lambda f}{d} \quad 2.14$$

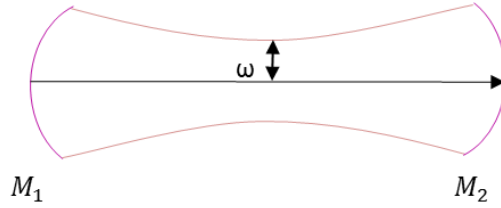
denklemleri ile elde edilir. Buradaki spot yarıçapına bağlı olarak laser ile elde edilebilecek alan,

$$A = \pi r^2 \quad 2.15$$

ifadesi ile hesaplanır. Laser demeti Gaussien biçiminde bir demet dağılımı gösterirse demet mümkün olan en küçük spot hacmi ya da kırılma sınırına odaklanabilir. Bu kırılma sınırı spotunun yarıçapı  $\omega_0$

$$\omega_0 = \frac{f\lambda}{\pi r} \quad 2.16$$

2.16 denklemi ile ifade edilir ve  $\lambda$  ışığın dalga boyunu,  $f$  lensin odak uzaklığını,  $r$  ise laser demetinin yarıçapını gösterir.



**Şekil.2.4.**  $M_1$  ve  $M_2$  aynaları laser demetlerini paralel hale getirir ve bir arada toplamaktadır. Gaussian biçimindeki demetin sahip olabileceği en küçük spot hacmi  $\omega$ ' ya kadar olabilir.

### 2.1.3. Femtosaniye laser demet karakteristiği

Laser pik yoğunluğu laser gücünün laserin etkileştiği alana oranı olarak tanımlanır ve birimi  $Watt/cm^2$  cinsinden hesaplanarak

$$I = \frac{P}{\pi r^2} = \frac{4P}{\pi d^2} \quad 2.17$$

2.17 denkleminde ki gibi ifade edilir. Burada  $r$  demetin yarıçapı  $d$  ise çapını gösteren ifadelerdir. Pulsu laser için iki tipte laser yoğunluğu tanımlar. Birincisi laser yoğunluğunun ortalamasını veren ifadedir.

$$I_{ori} = \frac{ER}{\pi r^2} \quad 2.18$$

ifadesinde  $E$ , laserin puls başına enerjisidir ve birimi joule cinsinden alınır.  $R$  ise laserin tekrarlama oranıdır ve birimi Hz'dir. İkinci laser yoğunluğu, pik yoğunluğu ifadesi

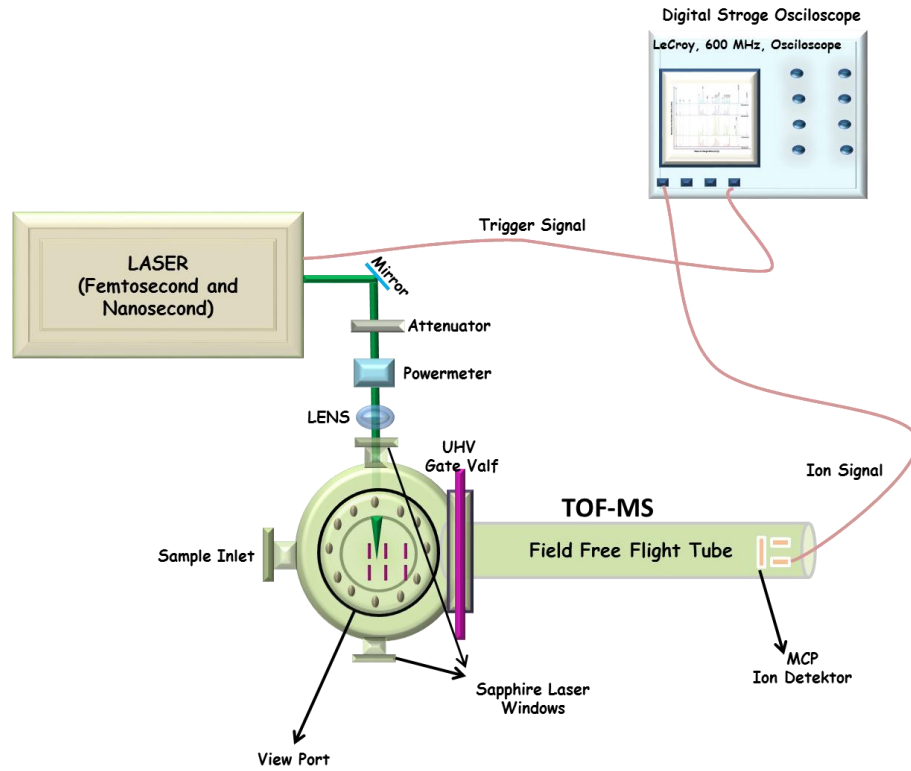
$$I_{peak} = \frac{E}{\pi r^2 \tau_{puls}} = \frac{4E}{\pi d^2 \tau_{puls}} \quad 2.19$$

2.19 denklemi ele alınarak hesaplama işlemi yapılır. Buradaki  $\tau_{puls}$  laser puls genişliğini temsil eder.

## 2.2. Femtosaniye Laser Sistemi

Selçuk Üniversitesi İleri Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde hızlı laser laboratuvarı son teknoloji femtosaniye laser sistemine sahiptir. Femtosaniye laser Ti-light laser (Quantronix) tarafından pompalanan, amplifier (Quntronix Integra-C) ile çıkışında 800nm'de 1kHz, 3,5 mJ enerji üretebilen bir sistemdir. Uçuş zamanlı kütle spektrometresi (TOF) ile katı, sıvı ve gaz numunelerin analizlerini yapmak mümkündür. Sıvı ve gaz numuneler numune giriş ünitesine zarar vermeden yerleştirilmelidir. Katı numuneler ise kütle spektrometresine konularak çalışmalıdır.

Kütle spektrometresi nötr halde bulunan atomik ya da moleküler numunelerin bir ya da birden fazla elektron koparılmış hali olan pozitif iyon halini esas alarak çalışmaktadır. Bu yüzden sisteme verilen numunenin iyonik halde olması ya da vakum içerisinde iyonlaştırılması gerekmektedir.



**Şekil 2.5.** Laser sistemleri ve uçuş zamanlı kütle spektrometresi (TOF-MS) deney düzeneğinin genel diyagramı

DeneySEL sistem, femtosaniye laser sistemi, kütle spektrometresi ve data toplama-analizi için bir osiloskop ve bilgisayardan oluşmaktadır. Laser puls enerjisi bir enerji düşürücü kullanılarak çıkışında 3,5 mJ enerji alınan laserin istenilen enerji

arasında değiştirilebilmekte ve laser çıkış gücü/enerjisi, bir güç ölçer ve Gentec marka UP19K-30H-W5-D0 serisi bir güç dedektörü kullanılmaktadır. Sistem kurulumunda yüksek güç laser demeti durumuna uygun optikler (lens, ayna) kullanılmaktadır.

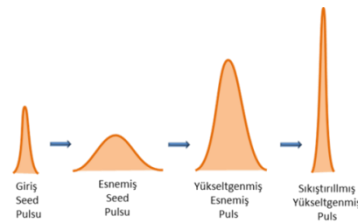
Bu çalışmada kullanılan deney düzeneği Şekil 2.5 'de görülmektedir. Sistem, bir optik masa üzerine kurulmuş laser, optik dizayn (lens, ayna), masadan ayrı olarak kütle spektrometresi, osiloskop ve bilgisayardan oluşmaktadır. Deneylerde kullanılan ns laser sistemi literatürde detaylıca bahsedilmiştir (Yılmaz Alıç ve ark., 2012).

Vakum sistemi  $3 \times 10^{-8}$  mbar'a kadar vakum elde edilebilen, yerli olanaklar kullanılarak üretilmiş bir sistemdir. Buna ilave olarak kütle spektrometresinin tüm parametreleri en iyi kütle ve uzay çözünürlüğünü verecek şekilde ayarlanmıştır. Bu çalışmalar kapsamında sistem yardımıyla katı, sıvı veya gaz numuneler üzerinde iyonlaştırma işlemi gerçekleştirilebilmektedir.

### 2.2.1. Laser Demet Yükseltici Sistemi:

$Ti_2O_3$  içinde  $Al_2O_3$  buharlaştırılarak üretilen Titanyum-Sapphire kristali CPA (Chirped Pulse Amplification) tekniğinde 690 nm'den 1080 nm'ye infrared bölgede geniş dalgaboyunda işlem yapabilen katı durumda bir laser ortamıdır. Ti: Sapphire laserlerin yüksek enerjisine bağlı olarak çıkışında yüksek doyuma sahiptir.

Yüksek enerji için, kısa pulsların yüksek yoğunluğundan dolayı kazanç ortamında kayıp eğilimindedir. Ancak CPA tekniği bu sınırı ortadan kaldırır. Bu teknikte bir sonraki bölümde bahsedilecek olan mode locking ile geniş bantlı kısa puls üretilir ve sonrasında puls esnetilir ve pulsun yoğunluğu önemli miktarda azalır. Düşük yoğunluklu optik puls sonrasında yükseltgenir ve böylece kazanç ortamındaki kayıp önemli miktarda azalır. Yükseltgenmeyi takiben puls yüksek enerji seviyesi ile kendi puls süresinde tekrar sıkıştırılır ve bu süreç Şekil 2.6'da gösterilmektedir.

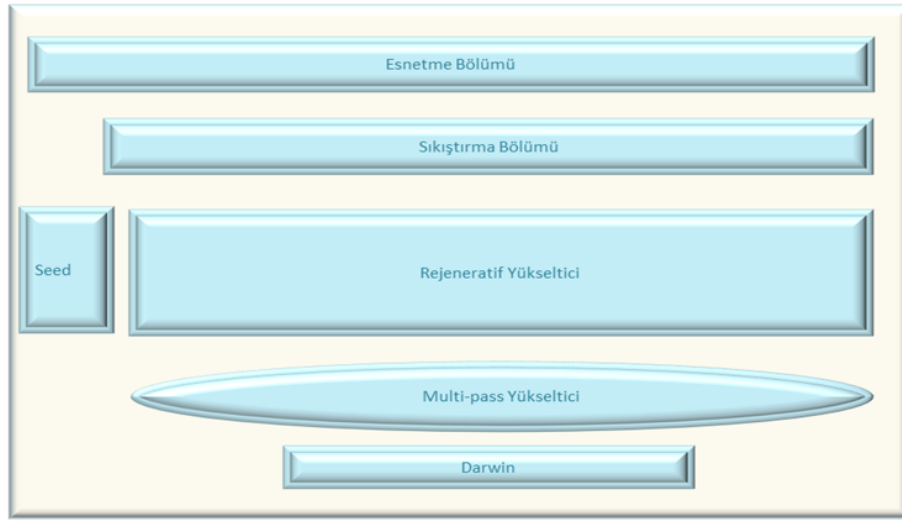


Şekil 2.6. Puls yükseltgenme aşamaları

Laser yükseltici daha önceki bölümde bahsedilen rejeneratif ve multi-pass yükseltici olmak üzere iki adet güç yükseltici bölümüyle, şekil 2.7.'da gösterilen

- ✓ Darwin (pump laser)
- ✓ Strecher
- ✓ Compressor
- ✓ Amplifier (Regenerative + Multipass)
- ✓ Seed

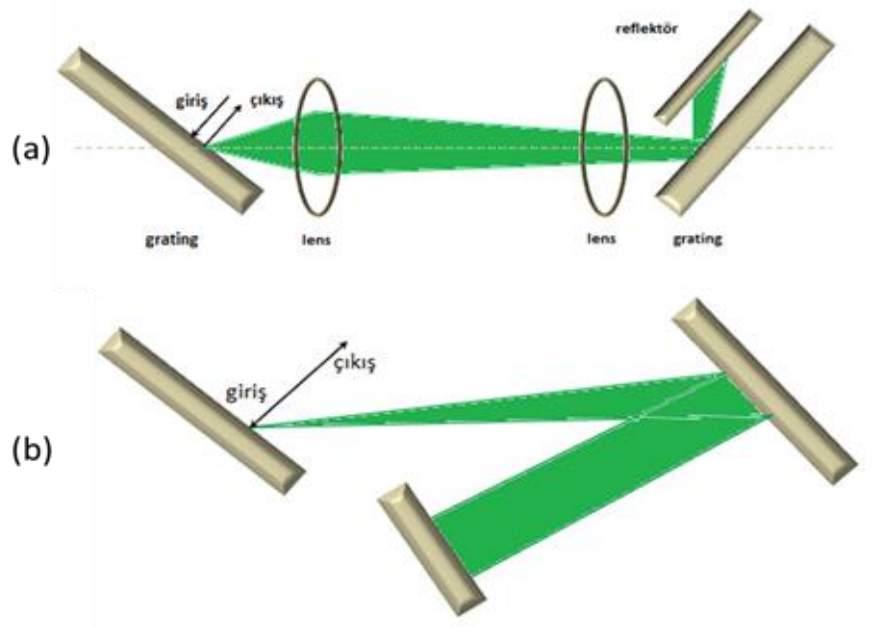
bölmelerinden meydana gelir.



Şekil 2.7. Integra-C yükseltici laser sisteminin iç detayları

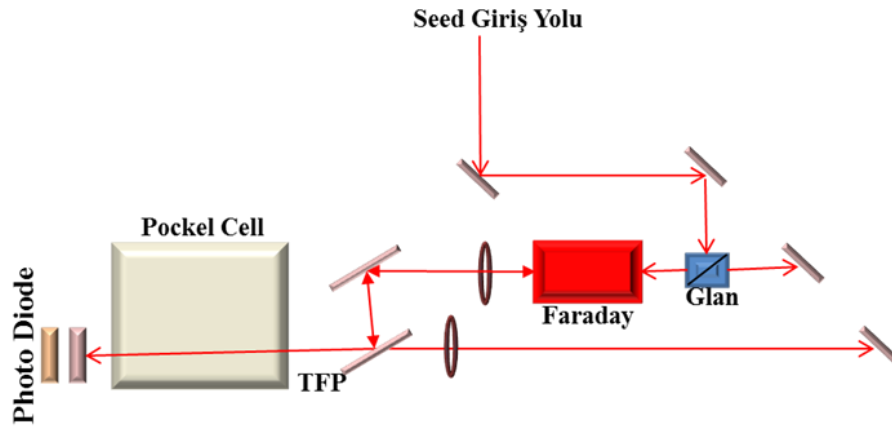
### 2.2.2. Puls Esnetme ve Sıkıştırma Süreçleri:

Kısa puls yükseltici sisteme gönderilmeden önce  $10^3$ - $10^4$  faktörü aralığında frekansı esnetilir. Kısa yüksek frekanslı bu puls bir çift grating boyunca kısa puls oluşturularak elde edilebilir. Şekil 2.8.(a)'da gösterilen sistemde gratinglerin arasına lens yerleştirilmiştir ve dağılım (dispersiyon) arasındaki mesafe tarafından kontrol edilir. Bu sistemde gelen pulsun esnetme işlemi gerçekleşir. Gratingler arası mesafe optiksel olarak negatif olduğu zaman şekil 2.8.(b)'de gösterildiği gibi, düzenleme grating kompresörün zıt yönünde dağılımına sahip olacaktır. Bu durumda ise puls sıkıştırma işlemi gerçekleşecektir.



Şekil 2.8. Gratingler arasındaki (a) Laser puls esneme ve (b) puls sıkıştırma diagramı.

### 2.2.3. Rejeneratif yükseltici:

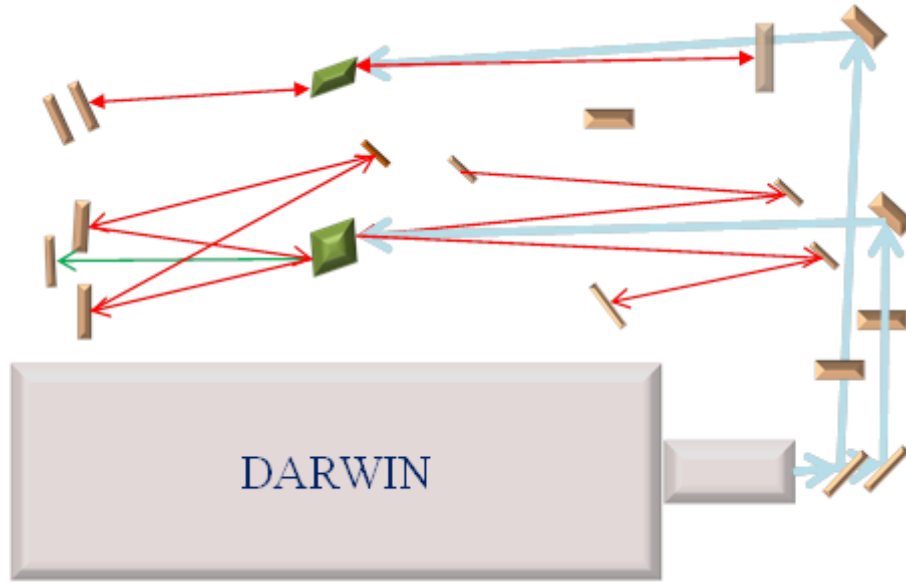


Şekil 2.9. Integra-C rejeneratif yükseltgenme iç dizaynının şematik gösterimi

Rejeneratif yükseltgenme laser kavitesine benzer özelliكتedir. İnce film kutuplayıcı ya da şekil 2.9.'da gösterildiği gibi Pockels cell olarak bilinen giriş zamanlı kutuplayıcı bir alet kavite içine yerleştirilerek düşük enerjili chirped puls burada bir kazanç ortamı boyunca 10-20 tur atar ve yüksek enerjili puls noktasında ikinci bir giriş zamanlı kutuplayıcı tarafından dışarıya çıkarılır. nJ bir enerji pulsu Ti-Sapphire bir rejeneratif yükselticide mJ enerji seviyesine yükseltgenebilir.

#### 2.2.4. Multi-Pass Yükseltici:

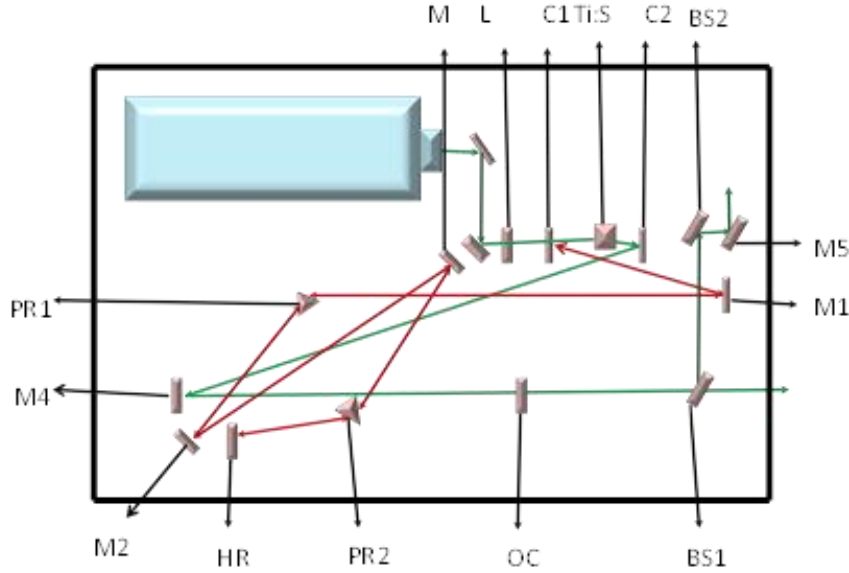
Multi-pass yükseltgenme rejeneratif yükseltgenmeden farklı olarak laser demeti kaviteyi kullanmaksızın kazanç ortamı boyunca çoklu geçiş yapar (şekil 2.10). Yükseltgenmiş kendiliğinden yayılım (ASE) multi-pass yükseltgenmede rejeneratif yükseltgenmeye göre optik yol bir rezonatör olmadığı için daha büyük oranda bastırılmıştır. Bu nedenle multi-pass yükseltgenme rejeneratif yükseltgenme ile karşılaştırıldığında her bir geçiş daha fazla kazançla sahiptir ve rejeneratif yükseltgenmeyi takiben güç yükseltici olarak kullanılır.



Şekil 2.10. Integra-C multi-pass yükseltgenme iç dizaynının şematik gösterimi

**Tablo 2.1** Femtosaniye laser sistemi Quantronix integra-C'nin özellikleri

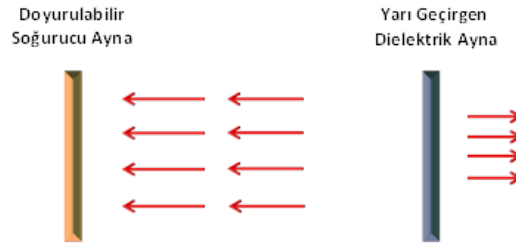
Tekrarlama Oranı	1.0 kHz
Her bir pulsun enerjisi	3.5 mJ (pump Darwin-527-40-M)
Puls Genişliği (FWHM, sech <sup>2</sup> fit)	<130 fs
Band genişliği	~8-10 nm
Kararsızlık (instability) RMS	≤ 0.5%
Contrast oranı (pre-: post puls)	>500:1
M <sup>2</sup>	<1.3
Kutuplanma(polarization)	Vertical/Horizontal (optional)
Dalgaboyu	795 nm ± 10 nm
Demet boyutu (Beam size)(Gauss fit FW1/e <sup>2</sup> M)	~7 mm
Çevre sıcaklığı	22±5 °C

**Şekil 2.11.** Quantronix Ti-Light kafa laser sisteminin üstten görüntüsü**Tablo 2.2** Quantronix Ti-Light kafa laser sisteminde yer alan optik düzenek isimleri

Optikler	Tanımlamalar
L1	Demet odaklama lensi
C1,C2	Birinci ve ikinci kavisli aynalar
M1-M4	Kavite aynaları
PR1,PR2	Birinci ve İkinci Prizmalar
HR	Yüksek yansıtıcı
OC	Çıkış coupler
Ti:S	Ti:Sapphire laser kristali
BS1,BS2	Demet bölücüler
M5	Ayna

### 2.3. Mode locking

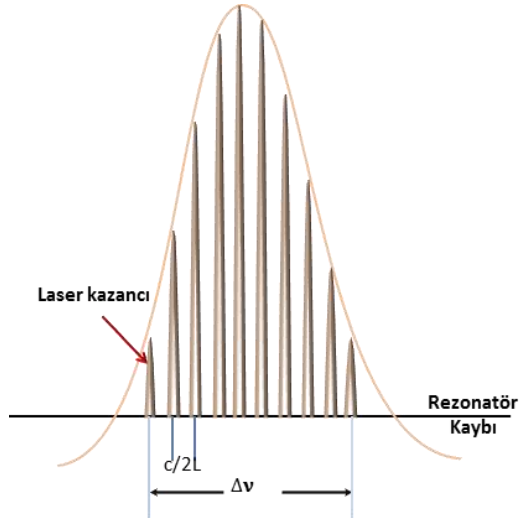
Mode locking laserden ultrakısa pulsları elde etmek için kullanılan bir metottur ve bu işlemi gerçekleştirebilen laserler mode-locked laser olarak adlandırılır. Burada laser kavitesi laser demetinin bir özelliğini yönlendiren optiksel modülatör gibi aktif bir elemandan ya da doyurulabilir bir soğurma gibi doğrusal olmayan pasif (nonlinear passive) bir elemandan oluşur ve bu durum ultrakısa pulsun laser kavitesinde oluşmasına sebep olur. Devamlı durumda dolanan pulsta ki çeşitli etkiler dengededir ve puls parametreleri her bir gidiş dönüş tamamlandıktan sonra değişmez. Şekil 2.12.' de gösterilen yarı geçirgen dielektrik aynaya (semi-transparent dielectric mirror) çarpan her bir pulsdan sonra kullanılabilir bir puls yayılır.



**Şekil 2.12.** Her bir dolanımını tamamlayarak yarı geçirgen aynaya çarpan pulsdan sonra kullanılabilir bir puls dışarıya yayılır.

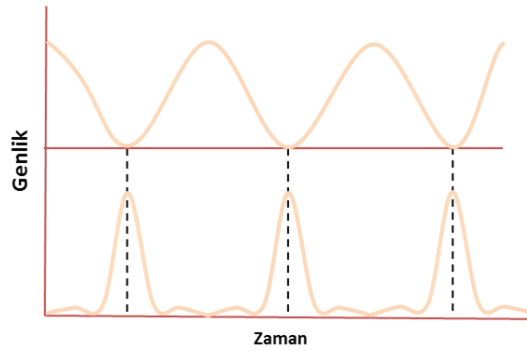
Mode-locking süreci ultrakısa optik pulsların üretiminde önemli bir gelişmedir. Bir laser kavitedeki kayıplardan ve band genişliğindeki kazanç tarafından belirlenen frekanslarda salınır. Laserin salınım modları optiksel kavitede üretilen alan dağılımlarıdır ve laser modları rezonatör eksenini tanımlayan bir eksen boyunca var olan enine dalgalardan meydana gelmektedir. Enine modların her biri optiksel uzunluğu  $L$  olan rezonatörde  $c/2L$  frekansına sahiptir ve buradaki  $c$  ışık hızıdır.

Mode-locked bir laser sisteminde modların birleşmesiyle oluşan temel mod salınımı Gaussian profil olarak şekil 2.13.' de ki gibi gözlenir.



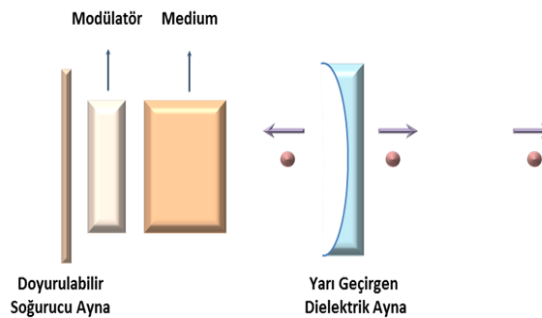
**Şekil 2.13.** Rezonatör modları salınımı kavite kaybı ve laser kazancı tarafından belirlenmiş olan bir salınım spektrumu

Mode-locking olarak üretilen bir laser çıkış sinyalinin puls genişliği  $\Delta\tau$  yaklaşık olarak kilitli modların sayısına eşittir ve periyodu  $2L/c$  olur.



**Şekil 2.14.** Kayıp modülasyon sürecindeki aktif mode-locking diagram gösterimi. Kavitede kayıplar minimize edilir.

Mode locking süreci aktif ve pasif olmak üzere iki tipte incelenir. İlk olarak aktif mode locking şekil 2.15.'de gösterilen kavitedeki kayıpların düzenli aralıklarla modülasyonunu gerektirir. Modülasyon(kipleme) kavitedeki gidip gelmeler senkronize olursa bu durum ultrakısa pulsların üretilmesine sebep olur.



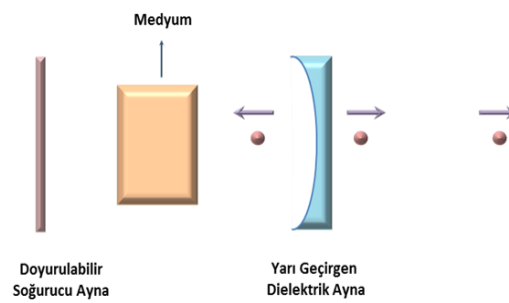
**Şekil 2.15.** Aktif bir mode locked laserin şematik kurulumu

Aktif mode locking süreci kavite içinde bir genlik modülatörü ya da faz modülatörü kullanılarak oluşturulur. Genlik modülatörü kavite kaybının süresinde periyodik bir modülasyon üretirken, faz modülasyonunda kavitenin optik uzunluğu periyodik olarak değişerek frekans modülasyonu üretilir.

Genlik modülatörlü aktif mode lockingde mod kilitleyici genellikle bir Pockels-cell elektrooptik bir modülatördür ve bu yüksek kazançlı puls laserlerde kullanılır ayrıca acoustooptic olarak adlandırılan modülatör bir başka mod kilitleyicidir ve düşük kazançlı laserlerde kullanılır. Elektrooptik ve acoustooptic modülatörler verilen bir  $\nu_m$  modülasyon frekansında kavite kaybı şekil 2.16' da gösterildiği gibi sinüsoidal olarak değişir. Kavitede dolanım süresi  $\tau_R=1/\Delta\nu$  ile hesaplanır.  $\Delta\nu$  boylamsal mode frekansdır ve  $\nu_m =\Delta\nu$  olduğu zaman senkronizasyon sağlanır ve devamlı bir mode locking süreci gözlenir.

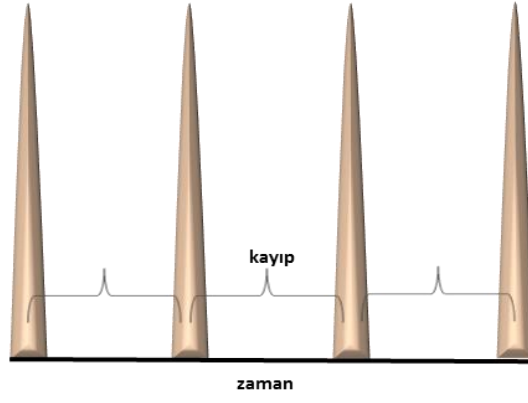
Mode locking sürecinde ikinci tip, pasif mode lockingdir ve bu süreçte önemli olan bir Kerr ortamının kırılma indisinin nonlinear değişmesinden ya da bir doyurulabilir soğurucunun doyurulması gibi etkilerden faydalanmaktadır.

Pasif mode locking femtosaniye gibi kısa pulsların üretilmesine izin verir. Pasif mode locking için önemli kavite içi bileşenlerinden biri doyurulabilir soğurucudur. Doyurulabilir soğurucu herhangi bir elektronik modülatörden çok daha hızlı kavite kayıplarını modüle edebilme yeteneğine sahiptir.



Şekil 2.16. Pasif bir mode locked laserin şematik kurulumu

Pasif mode locking için laserin optik kavitesi içine doyurulabilir bir soğurucu elemanı eklenir. Doyurulabilir soğurucu pulsun aniden sonlanmasını sağlayan hızlı soğurmayla birleşmesi kazanç doyumunu (gain saturation) etkiler ve bu durumda pulsun uç kısmı yukarı yönde keskinleşir (şekil 2.17.). Pasif mode locking için uygun bir doyurulabilir soğurucunun niteliklerinin belirlenmesi önemlidir.



**Şekil 2.17.** Hızlı doyurulabilir soğurucuyla pasif bir mode locked bir laserde optiksel güç ve kayıpların zamana bağlı değişimi

Passive mode locking doyurulabilir soğurucunun dışında Kerr ortamının nonlineer etkileri kullanılarak da elde edilir.

## 2.4. Uçuş zamanlı kütle spektrometresi

Madde analizi yöntemi, maddelerin yapılarının incelenerek hangi amaç doğrultusunda kullanılacağı belirlenebilmesi gibi avantajlarından dolayı teknoloji ve bilim alanında büyük öneme sahiptir. Maddenin tanımlanarak analiz edilmesi 'spektroskopik' yöntemlerle başarılı bir şekilde yapılmaktadır. Spektroskopi yöntemi enerji ve maddenin tepkimeye sokularak incelenmesi esasına dayanmaktadır.

İlk defa 1906 yılında elektronların varlığını kanıtlayarak Nobel ödülünü kazanan J.J. Thomson 1913 yılında Neon'un  $Ne_{20}$  ve  $Ne_{22}$  olmak üzere iki izotopunun olduğunu göstererek kütle spektrometresinde ilk adımı atmıştır.

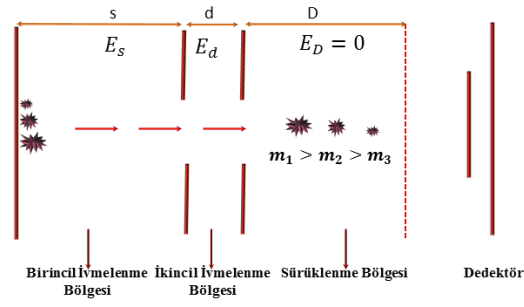
Çift odaklama ve yüksek çözünürlüklü kütle spektrometrelerinin öncüsü kabul edilen Arthur. J. Dempster 1935 yılında elektrik ve manyetik sektörlerin bir kombinasyonunu yaparak bir alet tasarlamıştır. Buna göre fototabakalar yüksek çözünürlükteki aletlerin içinden geçen kütleleri kaydedebiliyor ve manyetik alanda taranan kütleleri farklı iyonlar parçacık dedektörüne ulaşabiliyordu. Spektrum, data sisteminden analog sinyale dönüştürülerek kaydediliyordu.

Arthur J Dempster'in 1935 yılında elektron iyonlaşma ve termal iyonlaşma konusunda sağladığı ilerlemeler ve Francis Aston'un 1920'li yıllarda izotoplar ve onların kütleleri üzerindeki çalışmaları ile kütle spektrometresinde gelişmeler kaydedilmiştir. Organik moleküllerin detaylı yapı analizleri termal iyonlaşma yöntemi kullanılarak gözlenmiştir (Nier, 1947).

Elektronikteki gelişmeler daha pratik kütle spektrometrelerinin yapılmasına olanak sağlamıştır. Kütle spektrometreciler manyetik alansız bir kütle spektrometresinin yapılabileceğini düşünmüşler ve Pennsylvania Üniversitesine bu öneriyi sunmuşlardır. Bu öneri sonrasında 'iyon hızlandırıcı' olarak adlandırdıkları iyonları sabit bir elektrik alan uygulamasıyla hızlandırdıkları aleti tasarlamışlardır (Cameron, Eggers, 1948).

Uçuş zamanlı kütle spektrometresi, potansiyel ölçümlerinde ve uçuş zamanı eksenyle kollinear birleşik bir elektron demetinin görüntülenmesinde kullanılmıştır (Katzenstein, Friedland 1955).

Wiley ve McLaren iki durumlu iyon çıkarabilen uçuş zamanlı kütle spektrometresini (şekil 2.18.) ortaya koymuşlardır (Wiley, McLaren 1955).



**Şekil 2.18.** Wiley ve McLaren'in tasarladığı iki durumlu iyon çıkarıcı ve yarı zaman odaklı uçuş zamanlı kütle spektrometresi şematik gösterimi

Kütle spektrometresinin ticari amaçla kullanımı ise 1940'lı yıllarda başlamış, petrol ve kimya endüstrisinde kullanıma sunulmuştur. Cihazın biyokimyada kullanımı steroidlerin analizi ile başlamış, 1960'lı yıllarda peptid ve nükleosidlerin analizleri gerçekleştirilmiştir. 1980'li yıllarda tandem kütle spektrometresi geliştirilmiş ve birçok alanda kullanıma sunulmuştur.

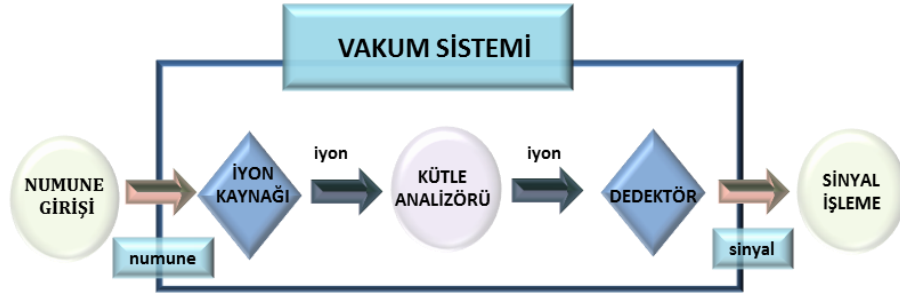
Artık günümüzde yapılacak analizin özelliğine göre değişen tiplerde son derece hassas kütle spektrometreleri geliştirilmiş, tıp, kimya ve fizik gibi bilim dalı laboratuvarlarının önemli cihazları haline gelmiştir.

Kütle spektrometreleri manyetik veya elektriksel bir alanda hareket eden yüklü parçacıkları kütle/yük ( $m/z$ ) oranlarına göre diğer yüklü parçacıklardan ayırt ederek analiz etme esasına göre çalışmaktadırlar. En yaygın kullanım alanı metabolik hastalıkların tanısı olmakla birlikte proteinler, lipitler, karbonhidratlar, DNA ve moleküllerin analizi gibi birçok alanda analiz yapma işleminde kullanılmakta ve bunlara sürekli yenileri eklenmektedir.

Laserlerin son yıllarda en sık kullanıldığı alanlardan biri kütle spektrometreleridir. Kütle spektrometresi tekniği madde içindeki elementlerin ne olduklarını saptamakta ve derişimlerini tayin etmekte kullanılır. Bu teknik madde içindeki elementel bileşiklerin belirlenmesinde, organik, inorganik ve biyolojik moleküllerin yapılarının aydınlatılmasında, kompleks karışımların nitelik ve nicelik tayininde, katı yüzeylerin yapılarının ve bileşimlerinin aydınlatılmasında, bir numunedeki atomların izotop oranlarının belirlenmesinde, yarı iletken endüstrisi, mikroelektronik endüstri, jeoloji, mineroloji, çevre, sağlık ve biyoloji alanında oldukça geniş bir çerçevede uygulama yapılabilen bir metottur.

Kütle Spektroskopisi dört ana bölümden oluşur (şekil 2.19.):

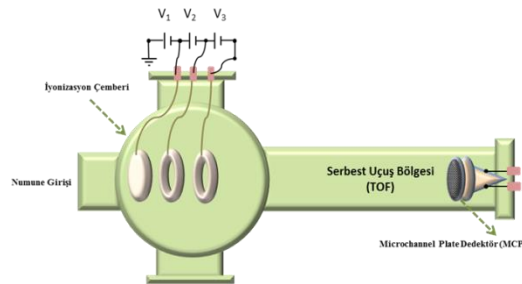
- ✓ İyon Kaynağı
- ✓ Kütle Analizörü
- ✓ Dedektör
- ✓ Data Analizi



Şekil 2.19. Uçuş Zamanlı Kütle Spektrometresine ait bileşenler

Kütle Spektrometresiyle katı, sıvı ve gaz numunelerin analizlerini yapmak mümkündür. Sıvı ve gaz numuneler numune giriş ünitesine zarar vermeden yerleştirilmelidir. Katı numuneler ise kütle spektrometresine konularak çalışılmalıdır.

Kütle spektrometresi nötr halde bulunan atomik ya da moleküler numunelerin bir ya da birden fazla elektron koparılmış hali olan pozitif iyon halini esas alarak çalışmaktadır. Bu yüzden sisteme verilen numunenin iyonik halde olması ya da vakum içerisinde iyonlaştırılması gerekmektedir.



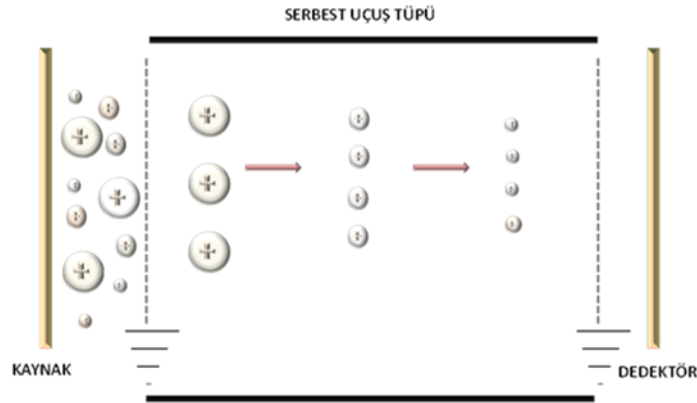
Şekil 2.20. Uçuş zamanlı kütle spektrometresinin şematik gösterimi

Şekil 2.20.'de görüldüğü gibi uçuş zamanlı kütle spektrometresi, numune giriş sistemi, bir iyonlaşma çemberi ve ivmelendirme bölgesiyle basit ve kolay anlaşılır bir sistemdir. Numune giriş bölgesinden alınan sıvı ve gaz formundaki örnekler laserle

etkileşiminden sonra iyonlar, gerilim uygulanan levhalardan hızlanarak elektrik alan uygulanmayan serbest uçuş bölgesinde MCP dedektör tarafından algılanarak saniyeler içinde osiloskop yardımıyla görüntülenebilmektedir. Bu uçuş zamanlı sistem bir çok bilim adamı tarafından detaylıca tanımlanmıştır (Ledingham, ve ark., 1995; Singhal, ve ark., 1996; Kilic, 1997).

Uçuş tüpü genellikle 1-2 metre uzunluğundadır. Bizim kullandığımız kütle spektrometresinin serbest uçuş bölgesi (TOF) lineer sistemlere uygundur ve yaklaşık 120 cm (1.2m) uzunluktadır. Turbo moleküler bir pompa yardımıyla taban basıncı  $10^{-8}$  mbarr'a kadar pompalanmaktadır.

Şekil 2.20.'de gösterilen iyonlaşma çemberi içinde gerçekleşen bir iyonlaşma kaynağı tarafından üretilen iyonlar elektrotlar ya da bir elektrot ve grid arasında uygulanan elektrik alan ile oluşan potansiyel farktan dolayı uçuş tüpüne doğru hızlandırılır. Herhangi bir elektrik alan ya da manyetik alan uygulanmayan serbest uçuş bölgesine geldiklerinde kinetik enerjileri aynı olan ancak farklı kütlelere sahip iyonlar vakum altında bir uçuş tüpünün diğer ucunda bulunan dedektöre farklı sürelerde ulaşırlar (şekil 2.21).



**Şekil 2.21.** Uçuş zamanlı kütle spektrometresinde iyonlar  $m/q$  oranlarına göre ayrılır ve  $m/q$  oranı küçük olan iyonlar dedektöre daha kısa sürede ulaşır.

Kütle/yük oranı dedektör ile iyon kaynağı arasında hareket halindeki iyonlar ölçülerek belirlenir. Kütle  $m$  ve toplam yükü  $q$  olan bir iyon  $V$  potansiyeli altında hızlandırılır ve burada elektrik potansiyel enerjisi  $E_{el}$  kinetik enerji  $E_k$ 'ye dönüşür.

$$E_k = E_{el}$$

$$\frac{mv^2}{2} = qV \quad 2.21$$

Bu enerji dönüşümü denklem 2.20 ve 2.21 deki şekliyle tanımlanır. Kaynaktan ayrılan iyonların hızı

$$v = \left( \frac{2qV}{m} \right)^{1/2} \quad 2.22$$

denk.2.22 ile ifade edilir ve başlangıçta ivmelenen iyonlar sabit hızda düz bir çizgi boyunca dedektöre doğru yol alırlar. Sürüklenme bölgesi uzunluğu L ve dedektöre varıncaya kadar geçen süre t olmak üzere halindeki iyonlar ölçülerek belirlenir. Kütlesi m ve toplam yükü q olan bir iyon V potansiyeli altında hızlandırılır ve burada elektrik potansiyel enerjisi  $E_{el}$  kinetik enerji  $E_k$  'ye dönüşür.

$$t = \frac{L}{v} \quad 2.23$$

denklem 2.9 olarak verilir. Denklem 2.22' deki ifade 2.23'de yerine yazılırsa

$$t = L \sqrt{\frac{m}{2qV}} \quad 2.24$$

denklemini elde edilir. Burada zaman ifadesi t' nin karesi alınarak

$$t^2 = L^2 \frac{m}{2qV} \quad 2.25$$

2.25 denklemine ulaşılır ve bu durumda iyonların kütleleri dışında diğer faktörler eşit olduğunda dedektöre varış sürelerinin hesaplanabileceği anlamına gelir.

Tüm iyonların dedektöre varış sürelerinin ölçülmesiyle elde edilen zaman spektrumu 2.25 denklemini yardımıyla ve gerekli aletlerin ayarlanmasıyla kütle spektrumuna dönüşür ve 2.25 denklemini tekrar düzenlenerek

$$\frac{m}{q} = \frac{2V}{L^2} t^2 \quad 2.26$$

ve

$$\frac{m}{q} = at^2 + b \quad 2.27$$

Kütle/yük oranı elde edilir. 2.27 denkleminde **a** iyonların kütle/yük oranları ve dedektöre varış süresi arasında orantılı olan sabittir, **b** ise veri toplama başlangıç pulsu ve iyon çıkışı arasındaki zaman farkıdır. Burada iç ve dış olmak üzere iki tipte kalibrasyon kullanılır. İç kalibrasyon başlangıç şartları bilinen iyondan aynı spektrumdan bilinmeyen iyonların uçuş süreleri hesaplanmaktadır. Dış kalibrasyonda ise bilinmeyen molekülleri içermeyen iki standart birbirinden bağımsız deneyden kalibrasyon sabitleri **a** ve **b** değerleri hesaplanır ve böylece numunedeki iyonların m/q oranı belirlenebilir.

#### 2.4.1. Çözünürlük

Uçuş zamanlı kütle spektrometrelerinde (TOF-MS) çözünürlük aynı kütledeki paket iyonların dedektöre vardıkları zaman bu iyonların zamana bağlı genişlikleri ile ilgilidir. TOF-MS aletleri için iyonların iyon kaynağında oluşum süresi, ivmelendirme aşamasında iyonların bulunduğu bölge ve başlangıçta sahip oldukları kinetik enerjileri çözünürlükte önemli olan üç ana faktördür.

TOF-MS sistemlerinin çözünürlük m/q oranı ve uçuş süresi arasındaki ilişki denklemlerinden türetilir. Denk.2.11' in her iki tarafının türevi alınarak

$$\frac{1}{q} dm = \frac{2V}{L^2} 2tdt \quad 2.28$$

Denklemleri elde edilir. 2.26 ve 2.28 denklemleri oranlanırsa

$$\frac{m}{dm} = \frac{t}{2dt} \quad 2.29$$

Elde edilir ve bu oran TOF-MS aletleri için çözünürlüğe eşittir.

$$R = \frac{m}{\Delta m} = \frac{t}{2\Delta t} = \frac{L}{2\Delta x} \quad 2.30$$

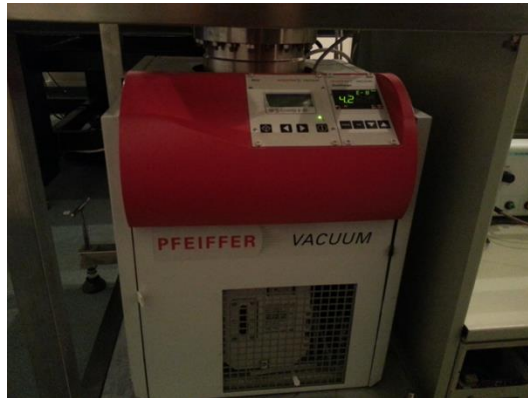
2.16 denkleminde  $m$  iyonun kütlesi,  $t$  iyonun uçuş süresi,  $L$  ise iyonun uçuş mesafesine karşılık gelir.  $\Delta m$  ve  $\Delta t$  ifadeleri yarı maksimumda ölçülen tam pik genişliği (Full Width At Half Maximum (FWHM)) ifadeleridir.  $\Delta x$  ise dedektöre yaklaşan iyon paketinin kalınlığıdır. Laboratuvarımızda bulunan uçuş zamanlı kütle spektrometresinin çözünürlüğü 200'dür (Yıldırım M., Sise Ö., Doğan M., Kılıç H.S., 2010).

#### 2.4.2. Vakum pompası

Kütle spektrometresinin önemli bileşenlerinden biri vakum pompasıdır. Spektroskopik incelemeler için yüksek vakumda düşük basınç altında çalışmak deneysel verilerin sağlıklı bir şekilde değerlendirilmesinde büyük öneme sahiptir.

$C_n$  toprakları analizinde femtosaniye laser altında inceleme için yapılan deneyimizde kullanılan PFEIFFER vakum sistemi iki adet pompadan meydana gelmektedir. Bunlar Rotary popalama ve turbomoleküler pompalamadır. Rotary pompalama başlangıçta kütle spektrometresinin basıncını  $10^{-3}$  mbarr seviyelerine getirmek için kullanılan etkili bir pompalamadır.

Genel kullanımı turbo olarak bilinen bir diğer pompalama ise turbomoleküler pompalamadır. Turbolar jet motorlarında kullanılan türbin kompresörlerinden meydana gelir ve teknolojik açıdan en gelişmiş turbolar dakikada 90.000 devir yapabilme kabiliyetine sahip oldukça hızlı hareket edebilen pompalardır.



Şekil 2.22 Uçuş zamanlı kütle spektrometresinde kullanılan Pfeiffer marka vakum sistemine ait resim

Şekil 2.22'de görülen Selçuk Üniversitesi İLTEK binasında yer alan femtosaniye laser laboratuvarında yer alan kütle spektrometresinde yüksek vakum altında basınç  $10^{-8}$  seviyelerine kadar düşebilmektedir. Ayrıca PFEIFFER vakum turbomoleküler pompa saniyede 10 ile 2.700 litre arasında pompalama hızına sahiptir.

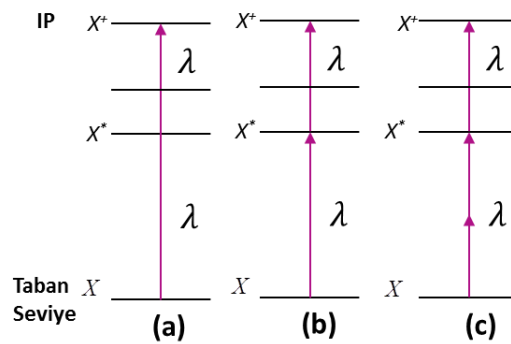
Laboratuvarımızda kullandığımız PFEIFFER marka vakum Rotary pompalama ile basıncı  $10^{-3}$  mbarr seviyelerine azalttıktan sonra turbomoleküler pompalama devreye girmekte ve basınç  $10^{-8}$  mbarr seviyesine kadar azaltılabilmektedir.

## 2.5. Multifoton iyonlaşma

Bir molekül yoğun laser ışınına maruz bırakıldığında bu durum multifoton iyonlaşması ile sonuçlanır. Ardışık ve eş zamanlı olarak fotonların soğurulmasıyla taban seviyedeki parçacıklar uyarılarak iyonlaşırlar. Multifoton sürecinin parametrelerini iyonlaşma oranı, laserin frekansı, puls genişliği, kutuplanması ve eşfazlılığı ile sistemin elektronik durumlara iyonize olması ve etkileşim bölgesinin fiziksel hali belirler (Parker *ve ark.*, 1978).

Multifoton iyonlaşma metodu moleküllerin uyarılmış seviyelerdeki spektroskopilerini belirlemede yaygın olarak kullanılmaktadır. Metodun en önemli avantajı Rydberg seviyelerini inceleme olanağına sahip olmasıdır.

Multifoton sürecinde fotonlar atom ya da moleküllerin iyonlaşmasına sebep olurlar. Bu süreçte taban seviyeden uyarılmış seviyelere geçiş yapan parçacıkların geçiş adımları incelenebilir. Multifoton iyonlaşma şematik olarak şekil 2.23.'de gösterilmektedir. Sistemde taban enerji seviyesinden soğurularak uyarılmış seviyeye geçiş tek dalgaboyunda (a)'da tek, (b)'de iki ve (c)'de ise üç foton ile iyonlaşma süreci ele alınmaktadır.



Şekil 2.23. Multifoton sürecinde (a) tek foton (b) iki foton (c) Üç foton iyonlaşma

Çok atomlu moleküllerin uyarılmış seviyeleri doğaları gereği daha karmaşıktır. Bu durum moleküllerin fotoiyonlaşmasının gerçekleşmesini daha zor hale getirir.

Ara uyarılmış seviyelerdeki moleküller soğurma ve iyonlaşma süreçlerinde farklı fotofiziksel ve fotokimyasal dönüşümlere uğrayabilir. Çok atomlu moleküllerin fotoiyonlaşma ürünleri yoğun laser demetinin kullanılmasıyla farklılaşabilir. Böyle bir durumda iyonların saptanabilmesi için kütle spektroskopisi tekniği kullanılması gerekir.

### 3.ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMALAR

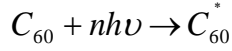
Bu tez çalışmasında ortaya konan deneysel çalışmalarda farklı laser sistemleri kullanılmasına rağmen aynı kütle spektrometresi kullanılmıştır ve oldukça iyi denebilecek bir performans ortaya konulmuştur. Ortaya konan deneysel çalışmalar, materyal ve metod kısmında detayları verilmiş olan ve tamamen yerli yapım olan TOF kütle spektrometresi kullanılarak elde edilmiştir. Ortaya konan deneysel çalışmalar nanosaniye ve femtosaniye laser pulsları üretebilen sistemlerle gerçekleştirilmiştir. Laser sistemleri tamamen iyonlaştırma maksatlı enerji kaynağı olarak kullanılmaktadır. Ortaya konan deneysel çalışmaların detayları aşağıda verildiği gibi, fs laser sistemi kullanıldığında sadece 800 nm dalga boyunda gerçekleştirilmesine karşın, ns laser pulsları kullanıldığında ise 1064 nm, 532 nm ve 355 nm olmak üzere farklı dalgaboyları kullanılarak çalışmada dalgaboyuna bağlı bir çalışma performansı ortaya konmuştur.

Diğer taraftan gerçekte bütün bu laser parametreleri ve aynı kütle spektrometresi kullanılarak iki adet numune üzerinde deneysel çalışmalar ortaya konmuştur. Bunlardan C<sub>60</sub> numunesi üzerinde ayrışmalı iyonlaşma çalışmaları ortaya konurken, diğer taraftan grafit numunesi üzerinde laser desorpsiyon ve yeniden birleşme yoluyla C<sub>n</sub><sup>+</sup> topak iyonlarının üretilmesi ve C atomlarının birleştirilmesi yoluyla C<sub>60</sub><sup>+</sup> moleküler iyonunun elde edilmesi dinamikleri çalışılmıştır. Şimdi bu çalışmada ortaya konan bu detaylı çalışmalarda, önce C<sub>60</sub><sup>+</sup> ve daha sonra grafit yapıları için her iki laserden elde edilen sonuçları aşağıda detaylarıyla tartışalım.

#### 3.1. C<sub>60</sub> Molekülünün Ayrışmalı İyonlaştırma Süreçleri

UV ve infrared bölgede CO<sub>2</sub> ve Nd:YAG laser ile ayrışma ve iyonlaşma süreci incelenen C<sub>60</sub> molekülünden iki iyon grup gözlenmiştir. Bu gruplardan birincisi büyük kütleli olan C<sub>60</sub><sup>+</sup> ile C<sub>30</sub><sup>+</sup> arasında m/z oranına sahip topaklardır. İkinci grup ise m/z oranı C<sub>1</sub> ile C<sub>16</sub> iyonları arasındadır. Bu iki grup arasında sinyal boşluğu vardır. Nd:YAG laser ile 355 nm (UV bölge) dalgaboyu ve CO<sub>2</sub> laser uyarmada önemli farklar ortaya konmuştur. Nd:YAG laserde 0,067 J/cm<sup>2</sup> yoğunlukta UV uyarmada C<sub>60</sub><sup>+</sup> iyonu C<sub>58</sub>, C<sub>56</sub>, C<sub>54</sub> ve bunu takip eden süreç ile önemli parçalanma şekilleri görünmektedir. Infrared bölgedeki uyarma süreçlerinde 6,5 ile 76,4 kJ/cm<sup>2</sup> yoğunlukları arasında elde edilen kütle spektrumlarında C<sub>40</sub><sup>+</sup> iyonundan sonraki m/z bölgesinde iyon piklerinde

daha büyük genişleme gözlenmiştir. Aşağıda  $C_{60}$  molekülünün iyonlaşma potansiyeli ve ayrışma sürecini takip eden mekanizma verilmektedir (Hippler ve ark. 1997).



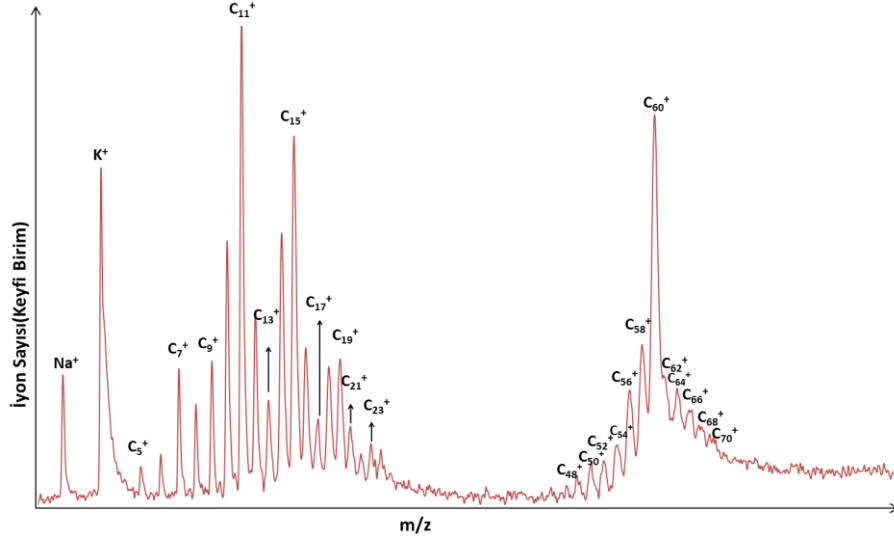
### 3.1.1 Nanosaniye Laser Kullanılarak $C_{60}$ Ayrışmalı İyonlaştırma Çalışmaları

Katı numuneler uçuş zamanlı kütle spektrometresinde ablasyona maruz bırakıldığında yüzeyin yeterince pürüzsüz ve temiz olması gerekmektedir. Böylece gözlenen kütle spektrumu pikleri çok daha keskin bir şekilde elde edilebilmektedir. Femtosaniye laser kullanılarak yapılan fullerene ablasyon çalışmasında molekülün çok düşük laser yoğunluklarında ( $10^{11}$ - $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup>) çalışıldığında  $C_1$  ve  $C_{28}$  arasında bulunan küçük karbon parçalanmaları ve  $C_{60}^+$  piki açıkça gözlenebilmektedir.  $C_{60}$  için iyonlaşma enerjisi (7,6 eV) ve  $C_2$  ayrışma enerjisinden (10,6 eV) çok daha düşüktür. Dolayısıyla yüksek laser yoğunluklarında  $C_{60}^+$  iyonundaki parçalanmalar  $(C_{60})^{2+}$  iyonu oluşumunu engeller. Bu nedenle düşük laser yoğunluklarında  $(C_{60})^{2+}$  iyonu gözlenebilmektedir (Kobayashi ve ark. 2007).

Bu tez çalışması için ortaya konan ve 1064 nm dalgaboyunda, 10Hz@5 ns laser pulsları kullanılarak elde edilen spektrum Şekil 3.1 ile verilmektedir. Yapılan deneysel çalışmaların tamamında kütle spektrometresinin arka plan basıncı  $10^{-7}$ mbar ve deney süresince de  $9 \times 10^{-7}$ - $2 \times 10^{-6}$ mbar civarında oldukça kararlı durumdaydı.

Aşağıda Şekil 3.1 ile verilen kütle spektrumu,  $C_{60}$  numunesi kullanılarak alınan sonuçları göstermektedir. Şekilden görüldüğü gibi  $C_{1 \rightarrow 28}$  iyon pikleri ve ikinci gruptan  $C_{60}^+$  iyon pikinin her iki yanında  $C_2$  ayrışması veya birleşmesi süreçlerinin gerçekleşerek  $C_{48}^+$ ,  $C_{50}^+$ ,  $C_{52}^+$ ,  $C_{54}^+$ ,  $C_{56}^+$ ,  $C_{58}^+$ ,  $C_{60}^+$ ,  $C_{62}^+$ ,  $C_{64}^+$ ,  $C_{66}^+$ ,  $C_{68}^+$  ve  $C_{70}^+$  iyon pikleri açık olarak gözlenmiştir. Diğer bir deyişle, spektrumun birinci yarısında gözlenen ve  $C_{1 \rightarrow 28}$  iyon piklerinden oluşan spektral bölge dikkatli incelendiğın, m/z oranları birer birim artmaktadır ve bütün  $C_n^+$  ( $n=1 \rightarrow 28$ ) pikleri gözlenmiştir. Buna karşın spektrumun ikinci yarısında, yani  $C_{30}^+$  pikinden büyük topaklar bölgesinde pikler  $C_2$  farkıyla sıralanmaktadır. Buna ilave olarak,  $C_{30}$  ile  $C_{60}$  arasındaki pikler çift değerli karbon sayılarından oluşmaktadır. Diğer bir deyişle ayrışma süreci  $C_2$  kaybı ile olmakta

iken yeniden birleşme süreci de yine  $C_2$  kombinasyonu şeklinde gerçekleşmektedir. Bu durum literatürde yer alan bilgilerle uyum sağlandığının bir kanıtı olarak karşımıza çıkmaktadır (Rohlfing ve ark., 1984).

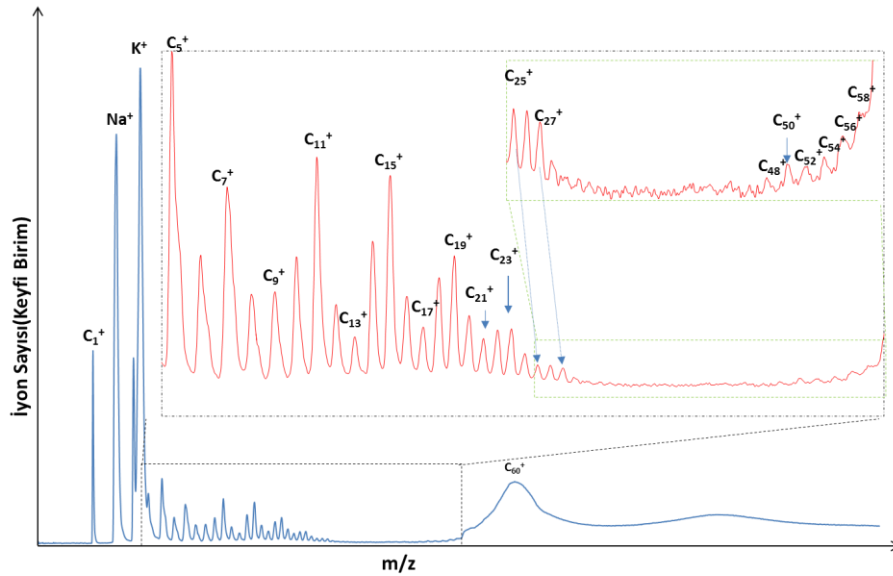


**Şekil 3.1.**  $C_{60}$  Molekülünün ayrışmalı iyonlaşma spektrumu 1064 nm@10 Hz, 5ns laser pulsaları

Spektrumun birinci yarısında gözlenen ve  $C_{1 \rightarrow 24}$  iyon piklerinden oluşan spektral bölge dikkatli incelendiğinde, oranları birer birim artmaktadır ve bütün  $C_n^+$  ( $n=1 \rightarrow 24$ )  $C_{2n+1}^+$  numaralı kütleler  $C_{2n}^+$  numaralı iyon piklerine oranla belirgin bir şekilde büyük iyon sayısı vermektedir. Bu durum farklı araştırmacılar tarafından da literatürde belirtilmiştir. Bu çalışmayla elde edilen ve yüksek çözünürlükle refletron uçuş zamanlı kütle spektrometreleriyle alınan sonuçlara benzer ve bazı noktalardan daha çok bilgi içeren bir spektrum elde edilmiş durumdadır. Infrared bölgede kaydedilen şekil 3.1'deki spektrum lineer uçuş zamanlı kütle spektrometresinde infrared bölgede kaydedilmiş olan ve parçalanma, birleşme sürecini açıkça göstermiş olmasından dolayı  $C_{60}$  molekülünün karakteristik yapısı ile ilgili daha belirgin sonuçlar ortaya koymaktadır (Kobayashi ve ark. 2008).

Diğer taraftan, belirtilmesinde yarar görülen husus,  $Na^+$  ( $m/z$  23) ve  $K^+$  ( $m/z$  39) iyonlarının genellikle numuneye birlikte spektrumlarında güçlü bir şekilde gözlenmesidir. Bu pikler özellikle spektrumda güzel referans pikleri olarak karşımıza durmaktadırlar. Bu iki piki daima gözlenmesi ve güçlü pik ortaya koymaları nedeni ile  $C_2^+$  ve  $C_3^+$  iyon piklerinin bu piklerin altında zaman zaman ölçülemediği görülmüştür. Bu durum spektrumların bir çoğundan açık bir şekilde Na ve K piklerinin genişlemesi olarak görülebilmektedir.

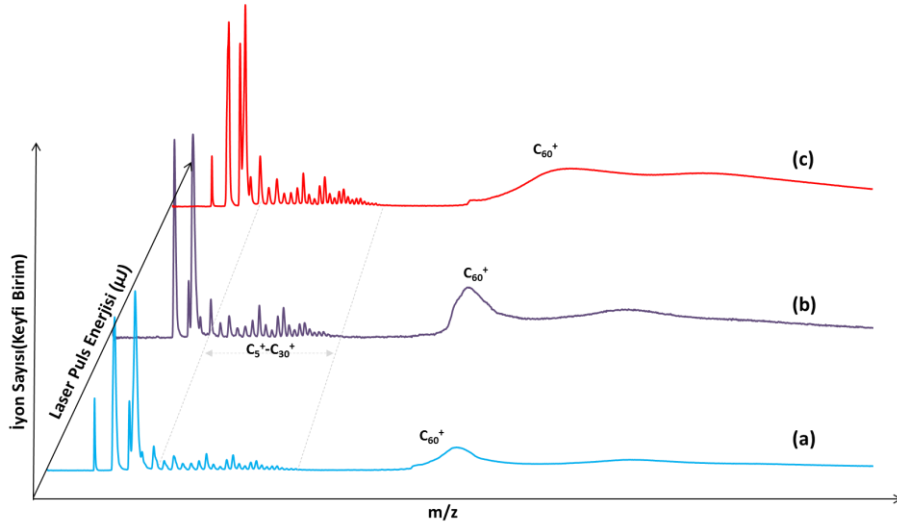
Bu tez çalışmasında ortaya konan ikinci deney, Nd:YAG laserden gelen ikinci harmonik 532 nm dalga boylu demet kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan laser 10Hz tekrarlama sayısında ve 5 ns puls genişliğine sahip laser pulsarı üretmektedir. Şekil 3.2 ile ortaya konan spektrum,  $9 \times 10^{-7}$ - $2 \times 10^{-6}$  mbar civarında vakum ortamında alınmıştır. Alınan bu verilerden görüldüğü gibi spektrumun birinci yarısında gözlenen ve  $C_{1 \rightarrow 28}$  iyon piklerinden oluşan spektral bölge dikkatli incelendiğinde, oranları birer birim artmaktadır ve bütün  $C_n^+$  ( $n=1 \rightarrow 28$ )  $C_{2n+1}^+$  numaralı (tek sayılı) kütleler  $C_{2n}^+$  numaralı (çift sayılı karbon topakları) iyon piklerine oranla belirgin bir şekilde büyük görülmektedir. Bu durum farklı araştırmacılar tarafından da literatürde belirtilmiştir.



**Şekil 3.2.**  $C_{60}$  molekülünün 532 nm dalgaboyunda, 10Hz@5ns laser pulsarı kullanılarak elde edilen ayrışmalı iyonlaşma TOF kütle spektrumu.

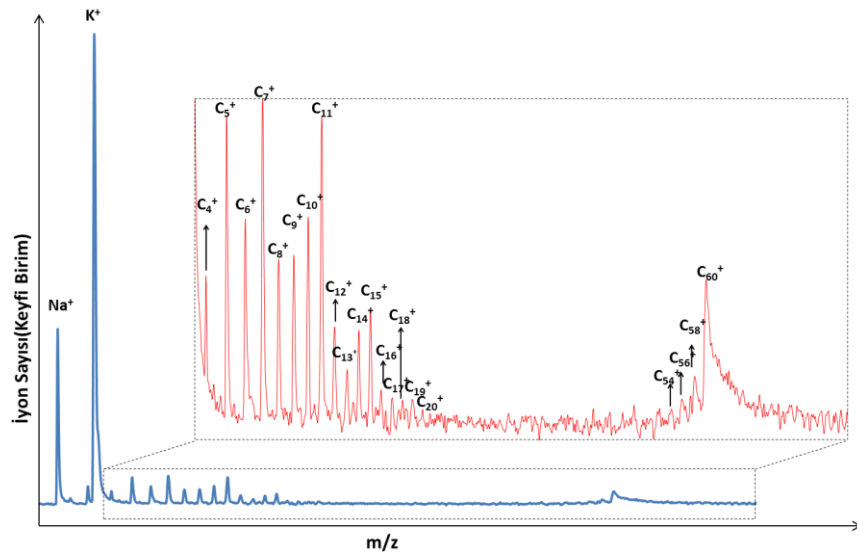
Şekil 3.3, 532 nm laser pulsarı kullanılarak ve farklı laser puls enerjileri kullanılarak alınan spektrumları göstermektedir. Bütün tez çalışması boyunca kullanılan laser puls enerjileri 50-100  $\mu$ J aralığında değişmektedir. Çok düşük puls enerjilerinin kullanılmasının yanı sıra, laser ablasyon sürecinin doğasından gelen bir gerçekle, iyon pikinin biçiminin laser pozisyonu ve odaklama şartlarını oldukça hassas bir şekilde bağlı olduğu çok iyi bilinmektedir. Gerek laser puls enerjisi gerekse laser odaklama şartları elde edilen pikleri hassas bir şekilde etkilemektedir. Dolayısıyla analitik olarak analiz yapılacak olursa, iyon pikinin fragment piklere oranı oldukça dinamik bilgi verebilmektedir. Şekilden görüldüğü gibi laser puls enerjisi artırıldıkça, ana iyon ( $C_{60}^+$ ) pikinin miktarı (çizgi altında kalan alan) artmaktadır ve oldukça dramatik artan bir iyon miktarından bahsetmek mümkün hale gelmektedir. Bu artış nedeniyle,  $C_{60}^+$  piki etrafında çözünürlük tamamen kaybolduğu gözlenmektedir. Buna

karşın fragmentasyon süreci oldukça zayıf bir şekilde gerçekleşmekte,  $C_{60}^+$  pikinin oldukça kararlı bir yapı ortaya koyduğu gözlenmektedir.



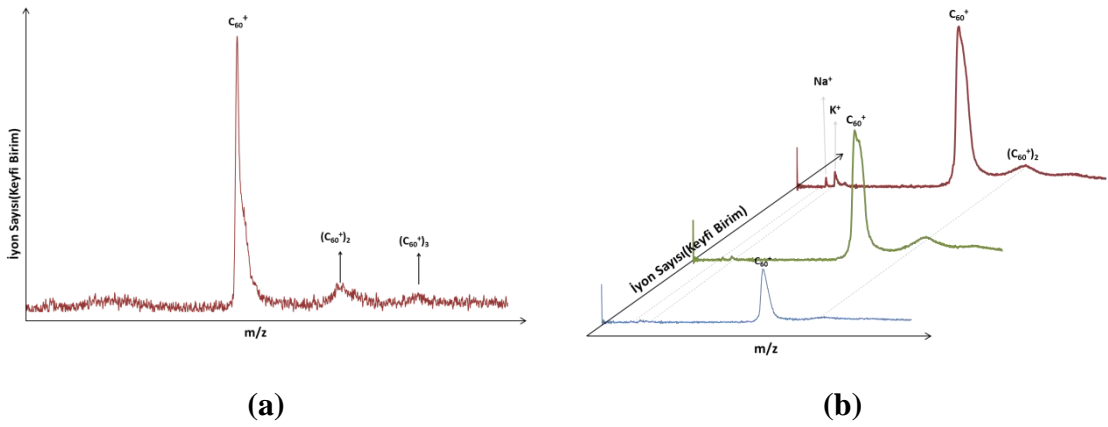
**Şekil 3.3.** Yüksek güçlü laser pulsarı durumunda  $C_{60}$  molekülü ve topakları etrafında yoğun bir plazma oluştuğu görülmektedir.

Bu tez çalışmasında kullanılan ns laser pulsarından üçüncü dalgaboyu olan 355 nm laser dalgaboyunda gerçekleştirilmiştir. Gerçekleştirilen UV deney çalışmalarının sonucu olarak alınan kütle spektrumu Şekil 3.4 ile verilmektedir. Şekil 3.4 ile verilen spektruma bakıldığında, spektrumun birinci yarısında gözlenen sadece ilk  $n=20$  ( $C_{1-20}$ ) üyesi gözlenebilmiş fakat  $C_{60}$  iyon pikinin etrafında yeterli sayıda pikin elde edilemediği gözlenmesine karşın ana iyon pikinden önce oluşan  $C_{54}^+$ ,  $C_{56}^+$ ,  $C_{58}^+$  iyonları büyütme işleminden sonra daha açık bir şekilde görülebilmektedir.



**Şekil 3.4.**  $C_{60}$  molekülünün 355 nm dalgaboyunda, 10Hz@5ns laser pulsarı kullanılarak elde edilen ayrışmalı iyonlaşma kütle spektrumu, 50-100  $\mu$ J,  $2.6 \times 10^{-7}$  mbarr parametreleri kullanılarak alınmıştır.

Diğer taraftan, Şekil 3.5(a) ile verilen spektrum, oldukça düşük enerjili ve 355 nm dalgaboyunda 5 ns süreli laser pulsları kullanılarak alınmıştır. Spektrumdan  $C_{60}^+$  iyon piki ve etrafında  $(C_{60}^+)_2$  ve  $(C_{60}^+)_3$  çoklu yapıları elde edilmiştir ve açık olarak görülebilmektedir. Buna karşın, Şekil 3.5(b) ile verilen spektrumda, düşük laser enerjili (Şekil 3.5b(i)) pulslarının kullanılması durumunda herhangi bir parçalanmanın olmadığı açık olarak görülmektedir. Laser gücü artırılmaya başlandığında (Şekil 3.5b(ii))  $Na^+$  ( $m/z$  23) ve  $K^+$  ( $m/z$  39) iyon pikleri görülür hale gelmekte ve yüksek laser gücü kullanıldığında (Şekil 3.5b(iii)) ise bu pikler ve bu piklerin etrafındaki yapılar görülür hale gelmeye başlamaktadır. Bütün bunlara paralel olarak düşük güçlü laser pulsları kullanıldığında güçlü bir  $C_{60}^+$  iyon pikinin elde edilebildiği açık olarak ortaya konulmuştur.



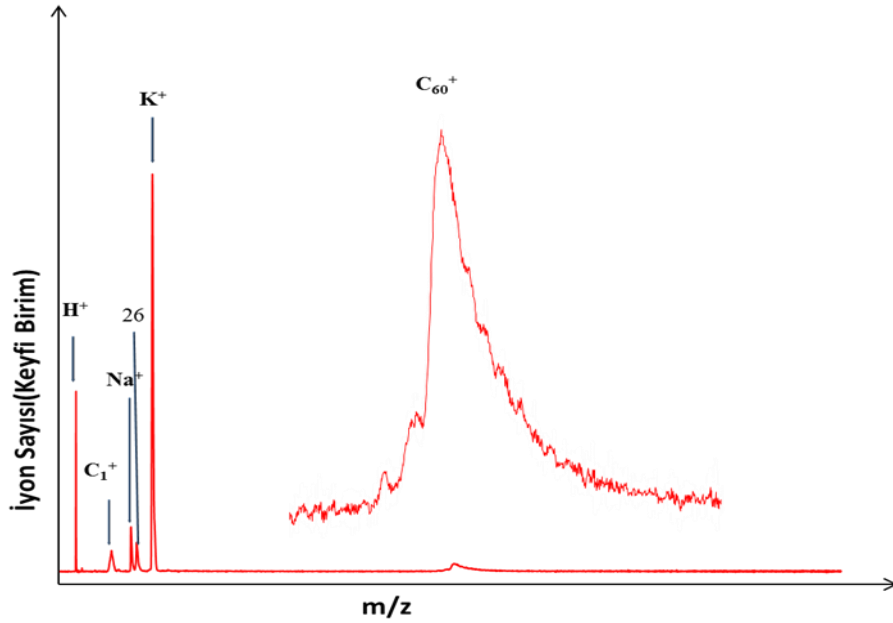
Şekil 3.5. 355nm’de düşük laser enerjisinde elde edilen  $C_{60}$  birleşme spektrumu, 5 ns laser pulslar kullanılarak  $2,7 \times 10^{-7}$  mbarr basınç altında gerçekleştirilmiştir.

### 3.1.2 Femtosaniye Laser Kullanılarak $C_{60}$ Ayrışmalı İyonlaştırma Çalışmaları

Yukarıda detayları tartışılan nanosaniye ayrışmalı iyonlaşma süreçlerine paralel olarak, fs laser pulsları kullanılarak deneysel çalışmalar tekrarlanmış ve oldukça anlamlı sonuçlara ulaşılmıştır. Bu sonuçlar, Şekil 3.6 ve 3.7 spektrumlarıyla verilmektedir.

Şekil 3.6 ve 3.7 ile verilen spektrumlar incelendiğinde, oldukça geniş bir ana iyon piki ( $C_{60}^+$ ) elde edilmiştir ve küçük kütleli ( $C_n^+$ ,  $n < 24$ ) karbon topak pikleri arasında yalnızca  $C_1^+$  iyonu ve bunun dışında  $H^+$  iyonu gözlenmektedir. 800 nm dalgaboyunda 90 fs laser pulsları, 25 cm odak uzunluğuna sahip lens kullanılarak  $C_{60}$  molekülünün üzerine odaklanmıştır. Bu odaklama şartlarında, odak noktasında  $10^{12-14} W/cm^2$  laser yoğunluğu elde edilmektedir. %99,5 saflıkta pelet halinde ticari olarak

temin edilen  $C_{60}$  molekölü kütle spektrometresi içerisinde itici (birinci) levha üzerine yerleştirilmiş ve laser ablasyon yöntemi ile buharlaştırılmıştır.



**Şekil 3.6.**  $C_{60}$  numunesi kullanılarak 800 nm'de, 25  $\mu$ J enerjide elde edilen kütle spektrogramunda  $C_{60}^+$  iyonu oldukça geniş olarak görülmektedir.

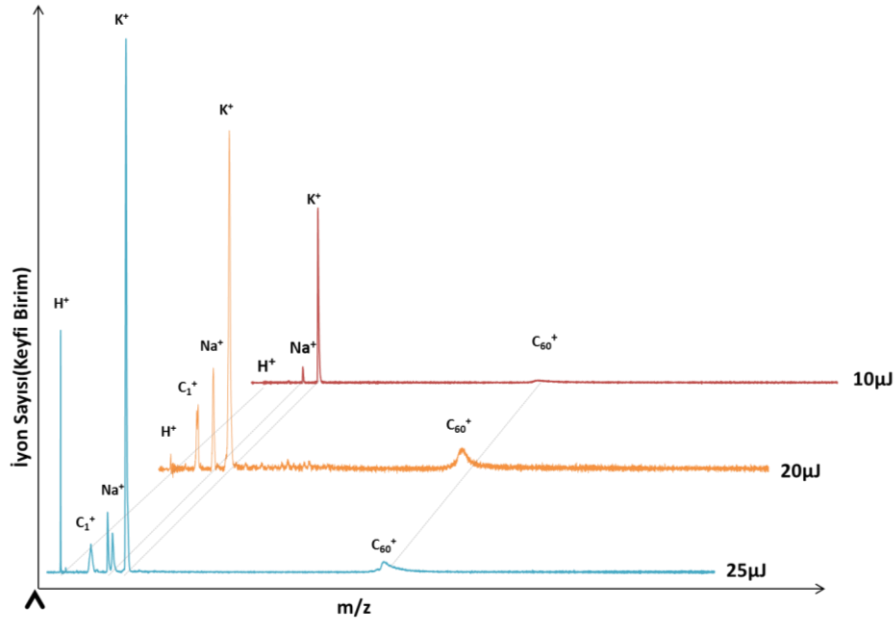
Şekil 3.6 ile verilen spektrum, 25  $\mu$ J enerjiye sahip puls kullanılarak elde edilen kütle spektrogramunu vermektedir ve bu spektrogramdaki  $m/z$  39 ( $K^+$ ) iyonu en güçlü pik olarak görülmektedir. Ana iyon piki bu piklerle karşılaştırıldığında oldukça küçük bir pik olarak ölçülmüştür ve şekil üzerinde ana iyon piki 50 kat büyütülerek verilmektedir.

800 nm dalgaboyunda laser demeti kullanılarak elde edilen bir diğer kütle spektrogramu Şekil 3.7 ile verilmektedir. Deneye başlandığında, numune sistem üzerinden iyonlaştırma bölgesine yerleştirilmiş ve sisteme numune sunulmasından sonra kütle spektrometresi içerisindeki numune basıncı deney boyunca  $4-5 \times 10^{-7}$  mbar değeri civarında sabit tutulmuştur.

800 nm dalgaboyunda laser demeti kullanılarak elde edilen bir diğer kütle spektrogramu Şekil 3.7 ile verilmektedir. Güç/enerji düşürücü kullanılarak kontrol edilen ve 20  $\mu$ J enerji değerine ayarlanan laser pulsarı, 25 cm odak uzaklığı için elde edilen akı değeri  $2,15 \text{ J/cm}^2$  olarak hesaplanmıştır. Deneysel çalışmalar, vakum sistemi  $10^{-8}$  mbar basınç ortamında ortaya konmuştur. Deneye başlandığında, numune sistem üzerinden iyonlaştırma bölgesine yerleştirilmiş ve sisteme numune sunulmasından sonra

kütle spektrometresi içerisindeki numune basıncı deney boyunca  $4-5 \times 10^{-7}$  mbar değeri civarında sabit tutulmuştur.

Şekil 3.7 ile verilen spektrumlar 800 nm laser dalgaboyunda ve laser gücünün fonksiyonu olarak ortaya konan ve  $C_{60}$  molekülü kullanılarak elde edilen spektrumların karşılaştırmalı olarak vermektedir.  $C_{60}^+$  ana iyon piki  $25\mu J$ ,  $20\mu J$  ve  $10\mu J$  enerji değerlerinin üçü için geniş bir şekilde görülmektedir. Burada gecikmiş iyonların dedektörde birikerek sinyalin genişlemesine yol açtığı kaydedilen piklerden görülmektedir. Nanosaniye ( $10^{-9}$ ) ve pikosaniye ( $10^{-12}$ ) laserlerde oluşan termal etkiler femtosaniye laserde  $10^{-15}$  saniye gibi çok kısa puls süresinde malzemede termal etkilere neden olmamaktadır.

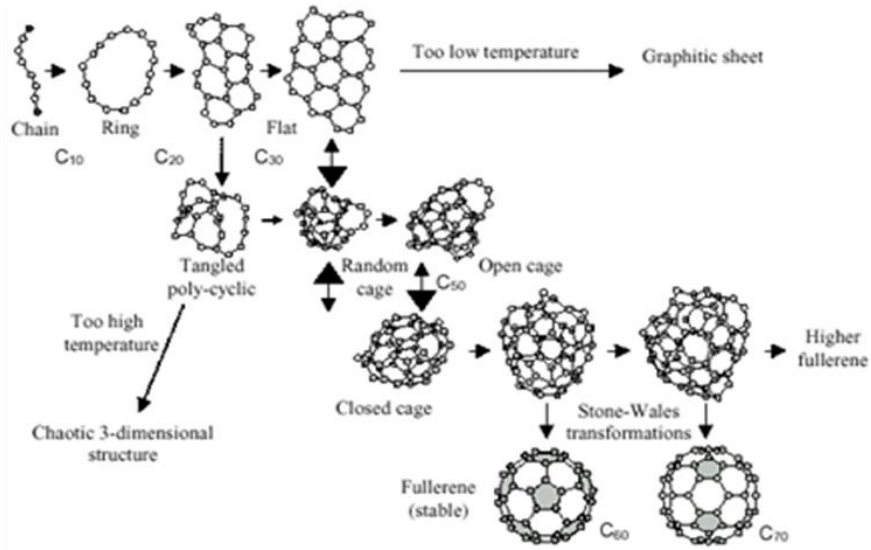


Şekil 3.7. 800 nm dalgaboylu laser demetleri kullanılarak, üç farklı enerji değeri için  $C_{60}$  molekülünün kütle spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmektedir.

### 3.2. Grafit Hedeften Puls Laser Yardımıyla Yeniden Birleştirme Süreçleri

Grafit hedef numune olarak kullanılmak üzere, laser ablasyon tekniği ile yapılan deneyler sonucunda büyük boyutlarda topak yapılar ölçülebilmektedir. Burada en dikkat çekici pikler arasında  $C_{60}$  pikinin elde edildiği kütle spektrumları kaydedilmiştir. Kararlı yapıya sahip  $C_{60}$  molekülünün keşfinden sonra molekülün yapısının daha iyi anlaşılabilmesi için daha önceki bölümde bahsedilen literatürde yer alan birçok çalışma bulunmaktadır (Kroto ve ark., 1985; O'Brien, 1988; Cordero ve ark., 1996; Rohlfing, ve ark., 1984; Kratschmer, ve ark., 1990; Wurz ve Lykke 1992; Wülker ve ark. 1994; Wurz ve ark. 1992; Creasy ve ark., 1993; Helden ve ark. 1997; Biasioli ve ark. 1997;

Campbell, 2001; Hunsche ve ark. 1996; Hay ve ark., 1999; Hoffmann, Dühr, Campbell ve ark. 2000; Laskin ve ark., 1997; Tchapyguine ve ark., 2008; Schafer ve ark.; 1997; Rohmund ve ark., 2001; Scharff ve ark., 2004; Campbell ve ark. 2006; Belyaev ve ark., 2007; Hansen ve ark., 1997; 2005; Boyle ve ark., 2005; Hertel ve ark., 2005; Shchatsinin ve ark., 2008; Bouse ve Scuseria, 1998; Kidun ve ark. 2004; Kobayashi ve ark. 2007; 2008; 2009; 2011; Jones ve ark. 2007; Lin ve Chen, 2013; Gruszeckave ark., 2013).



**Şekil 3.8.** Fullerene molekülünün bottom up modeliyle, yani C atomlarının yeniden birleşmesi yoluyla oluşum mekanizması görülmektedir (Maruyama ve Yamaguchi, 1998).

Karbon atomlarının bir araya gelmesiyle oluşan grafit bir yüzeyin sıcaklık etkisiyle fullerene grubundan C<sub>60</sub> ve C<sub>70</sub> moleküllerine dönüşümü Şekil 3.8 ile ayrıntılı olarak verilmektedir.

DeneySEL çalışmalarda kütle spektrometresinden alınan sonuçlara bakıldığında grafit hedef kullanılarak elde edilen spektrumlarda C<sub>60</sub> molekülü ve diğer C<sub>n</sub> (1≤n≤24) topak iyonları gözlenmiştir. Karbon atomlarının biraraya gelmesiyle oluşan birleşme mekanizması C<sub>60</sub> molekülünün kararlı yapı formunun oluştuğu hesaplamalar sonusunda görülmüştür.

Laser ile ablasyona maruz bırakılan grafit hedef sonucunda oluşan fullerene cluster iyonlarının bileşme süreci ve ana iyon piki C<sub>60</sub> molekülünün oluşum mekanizması aşağıda gösterildiği gibi gerçekleşmektedir.

$$C_{10} + C_{12} + 2C_{18} + C_2 = C_{60}$$

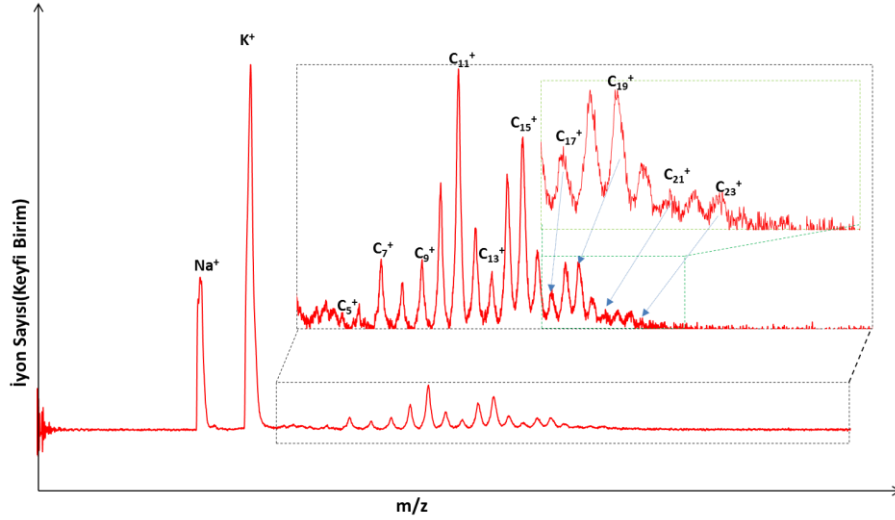
$$C_{10} + C_8 + C_{20} + C_{16} + 3C_2 = C_{70}$$

Ortaya konulan bu çalışmada,  $C_{70}^+$  iyon piki etkin bir şekilde üretilememektedir fakat etkin bir şekilde üretimi başarılan  $C_{60}^+$  iyon piki ve sonuçların tartışılması aşağıda detaylarıyla ortaya konacaktır.

### 3.2.1 Nanosaniye Laser Pulsuları Kullanılarak Grafit Hedeften Yeniden Birleştirme Süreçleri

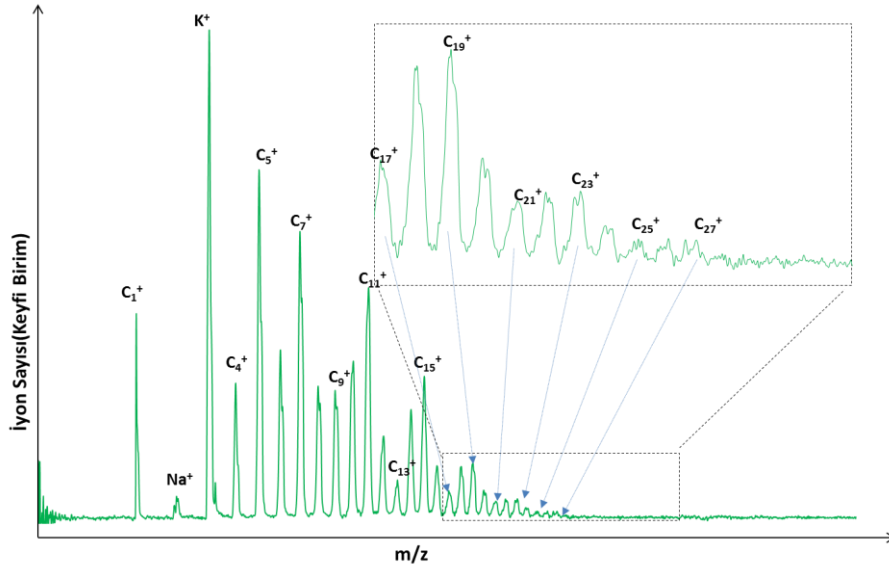
Yukarıda detayları verilen ve oldukça başarılı sonuçların ortaya konduğu  $C_{60}$  molekülünün ayrışmalı iyonlaşmasından sonra, grafit hedefin dövülmesi ile bir laser pulsu hacmi içerisinde C atomlarının yeniden birleşme süreci ile  $C_{60}$  moleküler iyonunun üretilebilmesi çalışmalarını oldukça önemsemekteyiz. Ortaya konan çalışmalar neticesinde aşağıdaki sonuçlara ulaşılmıştır.

Şekil 3.9, grafit hedefin 5ns laser pulsuları ile dövülmesi neticesinde ortaya konan bir laser pulsu içerisinde karbon atomlarının yeniden birleşme sürecini ve elde edilen ürün toprak iyonları göstermektedir. Şekil 3.9 ile verilen spektrum, 1064 nm dalga boylu laser demeti kullanılarak elde edilmiştir. Düşük laser gücü kullanılarak elde edilen spektrumda çözünürlüğün yeterince güzel olduğu görülmektedir. Çözünürlüğün iyi olmasına karşın, sadece  $C_{5 \rightarrow 24}$  atomik birleşme gerçekleşmiştir. Buna ilave olarak, yüksek kütleli topraklarda ve ana iyon pikinin elde edilemediği gözlenmiştir. Literatür de bulunan verilere göre, benzer bir yöntem kullanılmak üzere  $C_{19}$  pikine kadar üretilmesi başarılabilmiştir (Choi ve ark., 1999). Grafit hedef kullanılarak en fazla birleşme yoluyla elde edilen en büyük toprak hacminin elde edildiği bu çalışmada,  $C_{24}$  yapısı üretilebilmesine karşın,  $C_{n < 5}$  yapılarının elde edilememesi oldukça anlamlıdır.



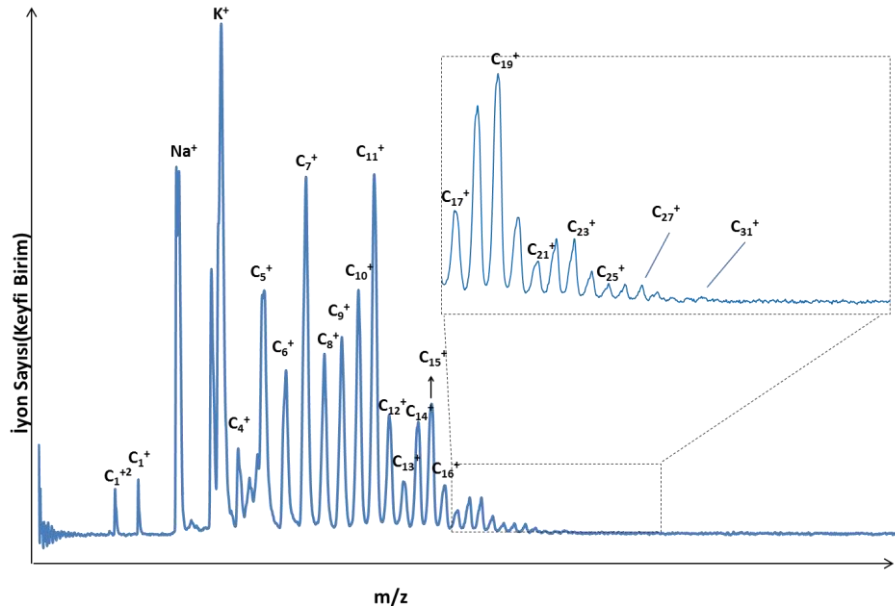
**Şekil 3.9.** Hedef numune olarak grafit numunesi kullanılarak 1064 nm dalgaboyunda, 10 Hz tekrarlama oranına sahip 5ns laser pulsarıyla yeniden birleşme yoluyla elde edilen karbon topak iyonlarının kütle spektrumu görülmektedir.

Şekil 3.10 ile, Nd:YAG laserden gelen 532 nm dalgaboylu laser demeti kullanılarak grafit hedefin ablastasyonu ve yeniden birleşmesi yoluyla elde edilen karbon topak iyonlarının kütle spektrumu görülmektedir.



**Şekil 3.10.** 532 nm dalgaboylu ve 5ns puls süresine sahip laser pulsarı kullanılarak grafit hedefin ablastasyonu ve laser hacmi içerisinde karbon atomlarının yeniden birleşmesi yoluyla elde edilen kütle spektrum deseni görülmektedir.

Şekil 3.10 ile verilen kütle spektrumundan görüldüğü gibi,  $C_{1 \rightarrow 28}$  topak iyon pikleri net bir şekilde ve mükemmel çözünürlükle elde edilmiş ve işaretlenmiştir.  $C_2$  ve  $C_3$  piklerinin  $Na^+$  ( $m/z$  23) ve  $K^+$  ( $m/z$  39) pikleri ile birlikte olduğu için büyüklüklerinin net olarak tahmin edilmesi oldukça zor görünmektedir.



**Şekil 3.11.** 355 nm dalgaboylu ve 5ns uzunluğa sahip laser pulsarı kullanılarak grafit hedefin ablasyonu ile laser hacmi içerisinde karbon atomlarının yeniden birleşmesi süreci gösterilmektedir.

Şekil 3.11 ile verilen kütle spektrumu oldukça ilginç bir sonucu göstermektedir. Çok küçükte olsa  $C_{1 \rightarrow 31}$  topak pikleri gözlenebilmiştir fakat spektrumun ikinci yarısına ait  $C_{60}^+$  ve etrafındaki piklerden herhangi birisi gözlenememiştir.

Şekil 3.9, 3.10 ve 3.11 ile verilen nanosaniye laser puls birleşme süreçlerinin farklı dalgaboylarına göre bir karşılaştırması verilmektedir. Bu karşılaştırmadan çıkartılabilecek net bir sonuç, yeniden birleşme süreci dalgaboyuna oldukça bağlı bir süreçtir.

Şekil 3.9, 3.10 ve 3.11 ile verilen spektrumlar yaklaşık olarak benzer laser puls enerjileri kullanılarak 5 ns uzunluğunda ve 10Hz tekrarlama oranına sahip laser pulsarı kullanılarak elde edilmiştir ve elde edilen bu spektrumların karşılaştırmasından, 1064 nm laser dalgaboyu kullanıldığında yeniden birleşme sürecinin gerçekleşme oranının oldukça düşük olduğu görülmektedir.

Şekil 3.10 ile verilen ve 532 nm dalgaboylu laser demeti kullanılarak elde edilen spektruma bakıldığında ise Şekil 3.9 ile verilen spektrumdan farklı olarak  $C_{1 \rightarrow 28}$  pikleri açık olarak görülebilmektedir. Bunun yanı sıra 355 nm UV dalgaboyuna sahip laser pulsarı kullanıldığında yeniden birleşme sürecinin diğer iki dalgaboyuna kıyasla daha yüksek olduğu,  $C_{1 \rightarrow 31}$  piklerinin ve özellikle  $C_1^{2+}$  iyon pikini güçlü bir şekilde ölçüldüğü gözlenmektedir. Özellikle diğer dalgaboylarında alınan spektrumlara referans olacak biçimde  $Na^+$  iyon pikinin hemen sağında  $C_2^+$  ve  $K^+$  iyon pikinin hemen

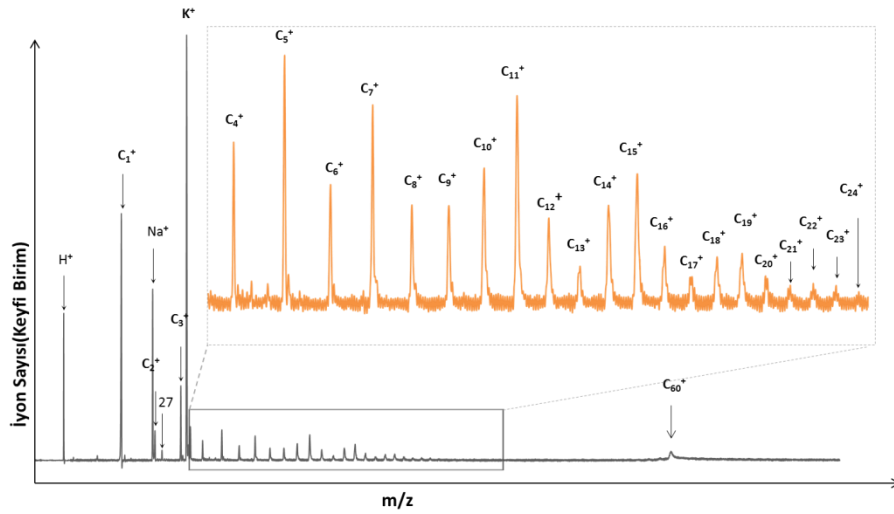
solunda  $C_3^+$  pikinin belirgin bir şekilde gözleendiğini ifade etmekte yarar var. Bu piklerin 1064 nm ve 532 nm dalgaboyları kullanılarak elde edilen spektrumlarda ayrılmamış olması, 355 nm dalgaboyunda daha az genişleme ile karşılaştığı ve spektrumun çözünürlüğünün daha iyi olduğu anlamına gelebilir.

### 3.2.2 Femtosaniye Laser Pulsarı Kullanılarak Grafit Hedefte Yeniden Birleştirme Süreçleri

Şekil 3.12 ve 3.13 ile verilen kütle spektrumları grafit hedef üzerinde fs laser pulsarı kullanılarak elde edilen kütle spektrumlarıdır. Spektrumlar, spektrometreye katı malzeme olarak yerleştirilen grafit çubuklar üzerinde laser ablasyon, laser yeniden birleşme ve iyonlaştırma yöntemi kullanılarak elde edilmiştir. Grafit çubuklar kütle spektrometresi içerisinde, itici levha üzerine yerleştirildikten sonra sistem tekrar vakuma alınmış, basınç  $10^{-8}$  mbarr mertebelerine kadar pompalanmış ve elde edilen bu yüksek vakum ortamında deney gerçekleştirilmiştir. 800 nm dalgaboyu kullanılarak elde edilen ve Şekil 3.12 ile verilen spektrumdan,  $C_n^+$  ( $n=1-24$ ) piklerinin güçlü bir şekilde gözleendiği ve etkin bir birleşme sürecinin gerçekleştiği görülmektedir. Düşük laser enerjisinin kullanılması, ana moleküler iyonun ve daha küçük kütleli iyonların ölçüldüğünü ortaya koymaktadır.

Düşük laser enerjisinin kullanılması, ana moleküler iyonun ve daha küçük kütleli iyonların ölçüldüğünü ortaya koymaktadır. 40  $\mu$ J laser enerjisinde, önce  $C_1^+$ ,  $C_2^+$  ve  $C_3^+$  iyonlarından sonrasında  $K^+$  iyonu oldukça güçlü bir pik olarak gözlenmektedir  $C_5^+$ ,  $C_7^+$ ,  $C_{11}^+$  ve  $C_{15}^+$  pikleri uygulanan bu enerji değerinde küçük kütleli karbon pikleri arasında oldukça belirgin şekilde görülmektedir.  $C_{24}^+$  iyonunun en belirgin karbon pikleri arasında ortaya çıkmasından sonra  $C_{60}^+$  ana moleküler iyonu gözlenmeye başlanmaktadır.

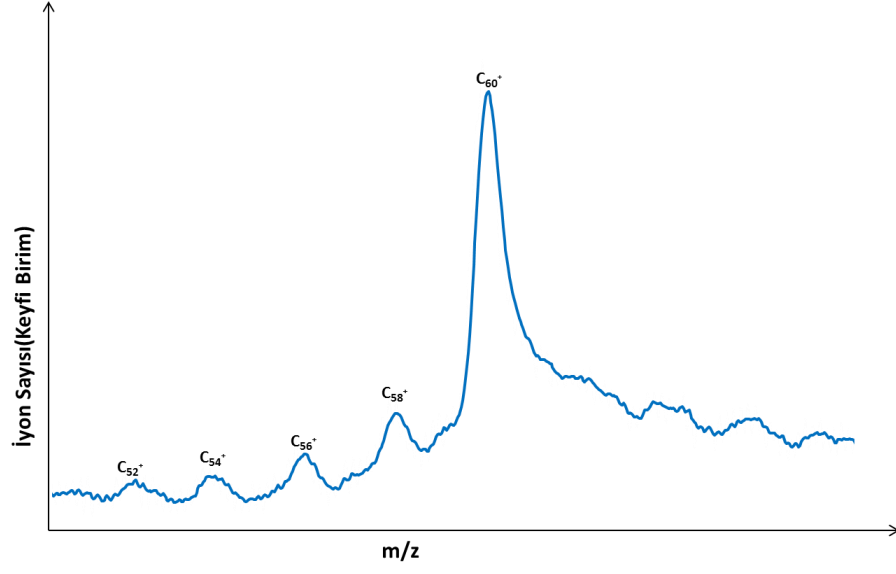
Literatürde yer alan bilgiler doğrultusunda hedefe grafitin konulduğu laser ablasyon çalışmalarında  $Na^+$  ve  $K^+$  iyonlarına rastlandığı belirlenmiştir. Grafit hedef kullanılarak elde edilen SALDI kütle spektrumundan  $Na^+$  ( $m/z$  23) ve  $K^+$  ( $m/z$  39) pikleri glycerol ve diethanolamine içindeki grafitin 337 nm dalgaboyunda laser ile uyarılmasıyla gözlenmiştir (Sunner et al. 1995). Ayrıca endüstriyel atıklardaki karbon salınımını saptamak için yapılan karbon emici bir yüzey üzerinden alınan laser ablasyon çalışmasında  $K^+$  ve  $Na^+$  iyon pikleri gözlenmiştir (Khodorkovskii et al.2012).



**Şekil 3.12.** Grafit hedef kullanılarak 800 nm'de  $3,8 \times 10^{-8}$  mbarr basınç altında 40  $\mu\text{J}$  enerji'de elde edilmiştir.

Uçuş zamanlı kütle spektrometresinde (TOF-MS) birinci levhanın gerilimi  $V_1=4,5$  kV olarak ayarlanarak sırasıyla ikinci levha için  $V_2=1133$  V ve üçüncü levha için  $V_3=112$ V gerilim değerleri kullanılarak alınmıştır. 800 nm dalgaboyu kullanılarak elde edilen ve Şekil 3.12 ve 3.13 ile verilen kütle spektrumlarından,  $C_n^+$  ( $n=1-24$ ) piklerinin güçlü bir şekilde gözlemlendiği ve etkin bir parçalanma sürecinin gerçekleştiği görülmektedir. Spektrumlardan,  $C_5^+$ ,  $C_7^+$ ,  $C_{11}^+$  ve  $C_{15}^+$  pikleri uygulanan bu enerji değerinde küçük kütleli karbon pikleri arasında oldukça belirgin şekilde görülmektedir.  $C_{24}^+$  iyonunun en belirgin karbon pikleri arasında ortaya çıkmasından sonra  $C_{52}^+$ ,  $C_{54}^+$ ,  $C_{56}^+$ ,  $C_{58}^+$  topak iyonlarının yanı sıra ana moleküler iyon  $C_{60}^+$  gözlenmeye başlanmaktadır. Dolayısıyla, laser enerjinin küçük olduğu bölgelerde görünür hale gelen moleküler ana iyon, laser enerjisi azaltıldığında daha geniş hale gelmemektedir.

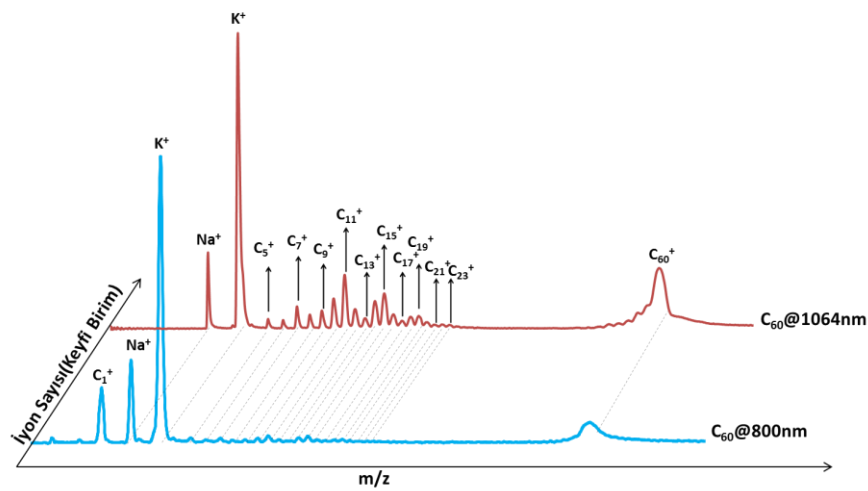
Grafit hedeften elde edilen kütle spektrumunda  $C_{60}$  piki ve onun öncesinde oluşan karbon piklerinin 50 kat büyütülmüş hali Şekil 3.13 ile verilmektedir. Şekil 3.13 genişletilmiş spektrumda  $C_{52}^+$ ,  $C_{54}^+$ ,  $C_{56}^+$  ve  $C_{58}^+$  iyonları 50  $\mu\text{J}$  laser enerjisi kullanılarak elde edilmiştir.



**Şekil 3.13.** C<sub>60</sub> piki ve onun öncesinde oluşan C<sub>52</sub>, C<sub>54</sub>, C<sub>56</sub> ve C<sub>58</sub> pikleri görülmektedir.

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

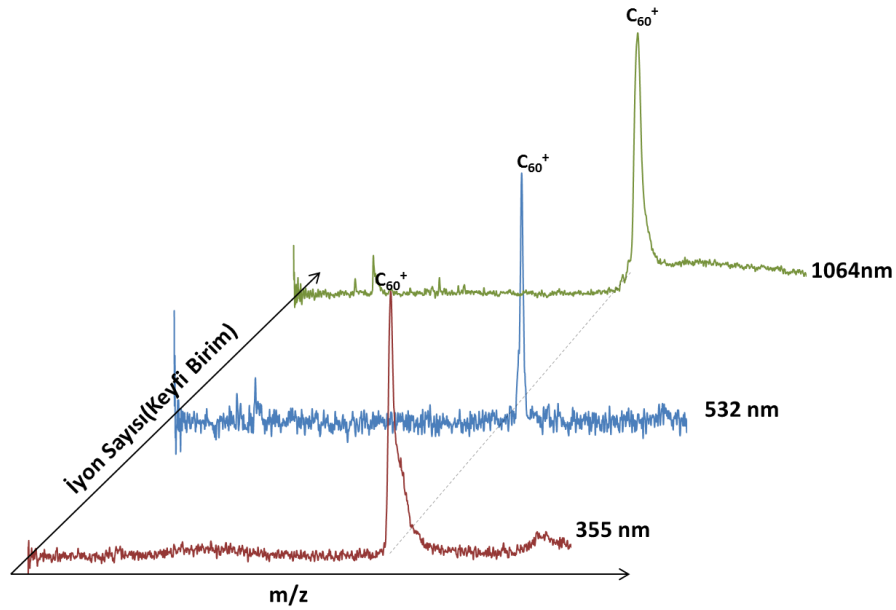
Sonuç olarak, elde edilen verilerden özellikle  $C_{60}$  molekülünün keşfi ile başlayan çalışmalardan sonra yoğun bir şekilde çalışılan ablasyon ve iyonlaştırma çalışmaları laser ablasyon sürecinde  $C_{60}$  molekülünün lineer uçuş zamanlı kütle spektrometresi yoluyla elde edilmesinin oldukça zor bir süreç olduğu kanaatine varılmıştır. Laser ablasyon sürecinde numunenin ısıtılması sürecinin işletilmesini istemediğimiz bu çalışmada daha yüksek enerjili fotonlarla aynı çalışmanın devam ettirilmesinin ve bu fiziksel olayın ortaya konmasının faydalı ve anlamlı olacağı düşünülmektedir.



**Şekil 4.1.** Fs ve ns laser pulsarı kullanılarak  $C_{60}$  numunesinde gerçekleştirilen ayrışmalı iyonlaşma süreçlerini ortaya koyan kütle spektrumlarının karşılaştırılması.

Şekil 4.1 ile verilen ve IR bölgeye düşen fotonlarla gerçekleştirilen deneylerde fs laser pulsarı@800 nm ve 5 ns laser pulsarı@1064 nm laser demetleriyle  $C_{60}$  numunesi üzerinde ortaya konan çalışmalarla elde edilen sonuçlardan düşük güçlü laser demetlerinin daha etkin bir şekilde  $C_{50}^+$  ve diğer fragmentlerin üretilmesinde daha etkin bir performans ortaya koymaktadır. Yüksek güçlü laser kullanıldığında parçalanma sürecinin etkin hale geldiği gözlenmektedir.

Buna ilaveten, Şekil 4.2 ile verilen kütle spektrumları, düşük laser enerjileri kullanılarak farklı dalgaboylarında ve ns laser pulsarı kullanılarak elde edilen kütle spektrumlarının karşılaştırılması görülmektedir. Şekil 4.2 karşılaştırmasından görüldüğü gibi, hemen hemen bütün dalgaboylarında benzer spektrum alınmaktadır fakat kısa dalgaboylarına doğru gidildikçe  $C_{60}^+$  iyon pikinin yanı sıra  $(C_{60}^+)_n$  çoklu yapılarının elde edilme olasılığının arttığı görülmektedir.



**Şekil 4.2.** ns laser pulsarı kullanılarak farklı laser dalgaboylarında elde edilen kütle spektrumlarının karşılaştırılması.

Literatürde, femtosaniye laser kullanılarak fullerene molekülü üzerinde gerçekleştirilen ablasyon ve iyonlaştırma çalışmalarında,  $10^{11}$ - $10^{12}$  W/cm<sup>2</sup> laser yoğunluklarında çalışıldığında  $C_{1-28}$  arasında bulunan küçük karbon topak iyonları ve  $C_{60}$  iyon piki açık bir şekilde gözlemlendiği bilinmektedir.  $6,2 \times 10^{11}$  W/cm<sup>2</sup> değerinin altındaki laser yoğunluklarında  $(C_{60})^{2+}$  iyonu gözlenmiş ve artan laser yoğunluğu değerlerinde spektrumda  $(C_{60})^{2+}$  iyon sinyalinde azalma kaydedilmiştir (Kobayashi et al. 2007).

Bu tez çalışmasında  $(C_{60})^{2+}$  iyon piki elde edilememiştir ve elde ettiğimiz sonuçlar  $C_{60}$  ve grafit hedef numuneleri için ayrı ayrı ele alınıp femtosaniye ( $10^{-15}$  s) ve nanosaniye ( $10^{-9}$  s) laser sistemleri ve farklı dalgaboyları kullanılarak kaydedilmiştir.

Grafit hedef kullanılarak ns laser sisteminde elde edilen spektrum incelendiğinde, özellikle UV bölgede çalışıldığında  $C_{1-31}$  bölgesinin düşük laser enerjilerinde oldukça belirgin şekilde elde edildiği görülmüştür.  $C_{60}^{+}$  iyon pikinin elde edilemediği (ns pulsarla) çalışmada literatürde verilen benzer doğrultuda yapılan çalışmalarda elde edilen sonuçlarla karşılaştırıldığında, spektrumun birinci bölgesinin bütün iyon piklerinin belirgin şekilde gözlenmesi bu çalışmanın literatüre yeni bilgiler sunabilmesi olarak yorumlanabilir (Choi ve ark., 1999). Aynı zamanda yine UV bölgede ns laser sisteminde  $C_{60}$  numunesi hedef olarak kullanıldığında  $C_{1-20}$  iyonlarının

ve ana iyonla öncesinde oluşan fragment iyonların elde edilmiş olması literatürle oldukça uyumlu sonuçlara ulaşıldığının göstermektedir (Kobayashi ve ark., 2008).

Buna ilave olarak dalgaboyuna bağlı spektrum değişimleri incelendiğinde oldukça anlamlı farklılıklar gözlenmektedir. 532 nm laser dalgaboyu kullanılarak yapılan deneylerde bu çalışmada oldukça başarılı sonuçlar elde edilmiştir. Bu başarılı çalışmalarda şekil 3.2 ve şekil 3.10 sırasıyla  $C_{60}$  ve grafit için 532 nm dalgaboyunda ns laser pulsları kullanılarak elde edilen sonuçları vermektedir. Elde edilen sonuçlara göre her iki spektrumda da spektrumun birinci yarısının hemen hemen tamamı gözlenmiştir. Buna ilave olarak  $C_{60}$  numunesi üzerinde yapılan deneylerde 532 nm dalgaboyu ve ns laser pulsları kullanıldığında çok büyük bir  $C_{60}$  iyon piki gözlenmesinin yanı sıra  $C_{45 \rightarrow 60}$  iyon pikleri iyi bir çözünürlükle elde edilebilmiştir. Bu noktadan değerlendirildiğinde ve literatür ile karşılaştırıldığında literatüre tamamen bir katkı olarak ortaya çıkmaktadır.

Literatürde fırınlama yoluyla buharlaştırılan  $C_{60}$  molekülünün iyonlaştırma çalışmaları fs laser pulsları kullanılarak ortaya konmuş ve  $(C_{60}^+)_2$ ,  $(C_{60}^+)_3$  pikleri elde edilmiştir.  $C_{60}$  numunesi kullanıldığında ns bölgede 355 nm UV dalgaboyu kullanıldığında yazarın bilgisi çerçevesinde herhangi bir ön işlem uygulanmaksızın bir laser puls hacmi içerisinde  $(C_{60}^+)_2$ ,  $(C_{60}^+)_3$  çoklu yapılarının lineer TOF sistemi kullanılarak ilk defa bu çalışmada gözlendiği net bir şekilde ortaya konmuştur. Bu sonuçta literatüre ciddi bir katkı olarak gözükmektedir.

Bütün çalışma özetlenecek olursa lineer uçuş zamanlı kütle spektrometresi kullanılarak ve laser pulsu öncesinde herhangi bir işleme tabi tutulmaksızın laser pulsu içerisinde elde edilen veriler penceresinden bakıldığında literatüre tamamen yeni ve orijinal sonuçlar sunulmuştur.

**KAYNAKLAR**

- Bakker, J. M., Lapoutre, V. J. F., Redlich, B., Oomens, J., Sartakov, B.G., Intensity-resolved IR multiple photon ionization and fragmentation of  $C_{60}$ , *The Journal Of Chemical Physics*, Germany.
- Barrow, M. P., Feng, X., Wallace, J. I., Boltalina, O. V., Taylor, R., Derrick, P.J., Drewello, T., 2000, Characterization of fullerenes and fullerene derivatives by Nanospray, *Chemical Physics Letters*, 267-274.
- Bauer, D., Ceccherini, F., Macchi, A. and Cornolti, F., 2008,  $C_{60}$  in intense femtosecond laser pulses: nonlinear dipole response and ionization.
- Bekkerman, A., Kolodney E., Helden G., Sartakov B., Heijnsbergen D., 2006, Infrared multiphoton ionization of superhot  $C_{60}$ : Experiment and model calculations, *The Journal Of Chemical Physics*, Germany.
- Belyaev, A. K., Ivanov, V. K., Polozkov, R. G., Tiukanov, A. S., Solov'yov, A. V. and Greiner, W., 2007, Photoabsorption of the Fullerene Ions  $C_{60}^+$  and  $C_{60}^{++}$ , *International Journal Of Quantum Chemistry*, Vol. 107, No. 14, 2782-2786.
- Biasioli, F., Boschetti, A., Barborini, E., Piseri, P., Milani, P., & Iannotta, S., 1997, Photofragmentation of  $C_{60}$  in seeded supersonic molecular beams: effects of rovibrational cooling. *Chemical physics letters*, 270(1), 115-120.
- Boese, A.D., Scuseria, G. E., 1998,  $C_2$  Fragmentation Energy Of  $C_{60}$  Revisited: Theory Disagrees With Most Experiments, *Chemical Physics Letters*, USA, 233–236.
- Bordenave-Montesquieu, B., Moretto-Capelle, P., Bordenave-Montesquieu, A. and Rentenier, A., 2001, Scaling of  $C_{60}$  ionization and fragmentation with the energy deposited in collisions with  $H^+$ ,  $H_2^+$ ,  $H_3^+$  and  $He^+$  ions (2-130 keV) *Journal Of Physics B: Atomic, Molecular And Optical Physics*, France, L137–L146.
- Boyle, M., Laarmann, T., Shchatsinin, I., Schulz, C.P. and Hertel, I.V., 2005, Fragmentation dynamics of fullerenes in intense femtosecond-laser fields: Loss of small neutral fragments on a picosecond time scale, *American Institute of Physics*, Germany, 181103.
- Buseck, P.R., 2002, Geological fullerenes: review and analysis, *Earth and Planetary Science Letters*, USA, 781-792.
- Burnett, K., Reed, V.C. and Knight, P.L., 1993, Atoms in ultra-intense laser fields, *J.Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* UK, 561-598.
- Busch, K. L., 1995, Desorption Ionization Mass Spectrometry, *Journal Of Mass Spectrometry*, Vol. 30, 233-240.

- Cameron, S.A. E. and Eggers, D. F., 1948, Jr., Rev. Sci. Instr. 19, 605.
- Campbell, E.E.B., Raz, T., Levine, R.D., 1996, Internal energy dependence of the fragmentation patterns of the  $C_{60}$  and  $C_{60}^+$ , *Chemical Physics Letter*, Germany, 261-267.
- Campbell, E. E. B., Hansen, K., Hoffmann, K., Korn, G., Tchaplyguine, M., Wittmann, M., and Hertel, I.V., 2000 From Above Threshold Ionization to Statistical Electron Emission: The Laser Pulse-Duration Dependence of  $C_{60}$  Photoelectron Spectra, *Physical Review Letters*, Vol.84, No. 10.
- Campbell, E.E.B., Hansen, K., Hed'en, M., Kjellberg, M. and Bulgakov, A. V., 2006, Ionisation Of Fullerenes And Fullerene Clusters Using Ultrashort Laser Pulses, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 1183-1189.
- Chung, F., Sternberg, S., 1993, Mathematics and the buckyball. *American scientist*, 56-71.
- Choi, Y. K., Im, H. S., & Jung, K. W. 1999, Laser ablation of graphite at 355 nm: cluster formation and plume propagation. *International journal of mass spectrometry*, 189(2), 115-123.
- Cotter, J.R., 1997, Time of flight mass spectrometry-instrumentation and applications of biological research, *American Chemical Society*, Washington, DC,19-23.
- Creasy, W. R., Zimmerman, J. A., and Ruoffr, R. S., 1993, Fullerene Molecular Weight Distributions in Graphite Soot Extractions Measured by Laser Desorption Fourier Transform Mass Spectrometry, *The Journal of Physical Chemistry*.
- Dass, C., 2007, Fundamentals of contemporary mass spectrometry, *John Wiley & Sons, Inc.*, Hoboken, New Jersey, 80-83.
- Ding, D., Compton, R. N., Haufler, R. E., and Klots, C. E., 1993, Multiphoton Ionization of  $C_{60}$ , *The Journal of Physical Chemistry*, 2500-2504.
- Downard, K., 2004, Mass spectrometry a foundation course, *The Royal Society of Chemistry, University of Sydney, Sydney, Australia* 61-64.
- Grossmann, F., 2008, Theoretical Femtosecond Physics Atoms and Molecules in Strong Laser Fields, Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, Berlin Heidelberg, 1-5.
- Hansen, K., Campbell, E.E.B. and Hertel, I.V., 2005, Laser power dependence in femtosecond ionization of fullerenes, *Sixth International Conference on Dissociative Recombination*, Germany, 10.1088/1742-6596/4/1/043, 282-285
- Hansen, K., Müller, R., Brockhaus, P., Campbell, E.E.B., Hertel, I.V., 1997, Resonant two-photon ionisation spectroscopy of  $C_{60}$ , *Zeitschrift Für Physik D*, Berlin, Germany, 153-155.

- Hansen, K., Campbell, E.E.B., Echt, O., 2006, The frequency factor in statistical fullerene decay, *International Journal of Mass Spectrometry*, 79–95.
- Hay, N., Springate, E., Mason, M.B., Tisch, J.W.G., Castillejo, M. and Marangos, J.P., 1999, Explosion of C<sub>60</sub> irradiated with a high-intensity femtosecond laser pulse, *Journal Of Physics B: Atomic, Molecular And Optical Physics*, UK, L17–L25.
- Heath, J. R., Curl, R. F., and Smalley, R. E., 1987, The UV absorption spectrum of C<sub>60</sub> (buckminsterfullerene): A narrow band at 3860 Å, *American Institute of Physics, J. Chem. Phys.*
- He, C., Becker, C.H., 1996, Surface analysis with 10<sup>14</sup> -10<sup>15</sup> Wcm<sup>-2</sup> Laser intensities *Surface and interface analysis*, USA, 79-85.
- Helden, G., Holleman, I., Meijer, G. and Sartakov, B., 1999, Excitation of C<sub>60</sub> using a chirped free electron laser, *Optical Society of America*, Netherlands, 46-52.
- Hertel, I.V. Laarmann, T., and Schulz, C.P., 2005, Ultrafast excitation, ionization and fragmentation of C<sub>60</sub>, Berlin-Germany, *Atomic, Molecular And Optical Physics*, 219-286.
- Hippler, M., Quack, M., Schwarz, R., Seyfang, G., Matt, S., Mark, T., 1997, Infrared multiphoton excitation, dissociation and ionization of C<sub>60</sub>, *Chemical Physics letters*, 111-120.
- Hoffmann, E. And Stroobant, V., 2007, Mass spectrometry principles and applications-3rd ed., *John Wiley & Sons Ltd*, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, England, 126.
- Hunsche, S., Starczewski, T., Huillier, A., Persson, A., Wahlström, G., Yan Linden van den Heuvell, B. and Svanberg, S., 1996, Ionization and Fragmentation of C<sub>60</sub> via Multiphoton-Multiplasmon Excitation, *The American Physical Society*, 1966-1969.
- Hutchinson, M. H. R, Ditmire, T., Springate, E., Tisch, J. W. G., Shao, Y.L., Mason, M. B., Hay, N. and Marangos, J.P., 1998, High-intensity lasers: interactions with atoms, molecules and clusters, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*, 297-315.
- Hunt, J.E., Lykke, K. R., Pellin, M. J., 1991, Laser desorption/photoionization time of flight mass spectrometry of polymer additives, *Methods and mechanism for producing ions from large molecules*, Newyork.
- Itoh, A., Tsuchida, H., Majima, T. and Imanishi, N., 1999, Ionization and fragmentation of C<sub>60</sub> in charge-transfer collisions of 2-MeV lithium ions, *The American Physical Society*, Vol. 59, Num. 6, 4428-4437.
- Jones, E. A., Lockyer, N. P, Vickerman, J. C., 2007, Mass spectral analysis and imaging of tissue by ToF-SIMS-The role of buckminsterfullerene C<sub>60</sub><sup>+</sup>, primary ions, *International Journal of Mass Spectrometry*, UK, 146–157.

- Jonsson, D., Norman, P., Ruud, K., Agren, H. and Helgaker, T., 1998, Electric and magnetic properties of fullerenes, *American Institute of Physics*, Volume 109, Number 2, 572.
- Kato, T., Kurata-Nishimura, M., Kobayashi, T., Okamura-Oho, Y., Sano, T., Hayashizaki, Y., Matsuo Y., Kawai, J., 2008, Ion extraction from the surface ablated materials in electric fields using an intense femtosecond laser pulse, *Apply Physics A*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 809–812.
- Katzenstein, H. S., Friedland, S. S., 1955, New Time-of-Flight Mass Spectrometer. *Review of Scientific Instruments*, 26(4), 324-327.
- Kidun, O., Fominykh, N., Berakdar, J., 2006, Multiple ionization of the fullerene by a single photon, *Computational Materials Science*, 354–358.
- Kilic, H.S., **1997**, A Comparison of Nanosecond and Femtosecond Laser Mass Spectrometry (FLMS), Ph.D. Thesis, *The University of Glasgow, Department of Physics&Astronomy*.
- Khodorkovskii, M. A., Murashov, S. V., Artamonova, T. O., Rakcheeva, L. P., Lyubchik, S., & Chusov, A. N., 2012, Investigation of carbon graphite-like structures by laser mass spectrometry. *Technical Physics*, 57(6), 861-864.
- Kobayashi, T., Kato, T., Matsuo, Y., Kurata-Nishimura, M., Hayashizaki, Y., 2007, Wavelength-dependent fragmentation and clustering observed after femtosecond laser ablation of solid C<sub>60</sub>, *The Journal Of Chemical Physics*, 111101.
- Kobayashi, T., Kato, T., Matsuo Y., Kurata-Nishimura, M., Hayashizaki, Y., Kawai, J., 2008, Temporal pulsewidth and the wavelength dependences of the product ions obtained by laser ablation of solid C<sub>60</sub>, *Apply Physics A*, Berlin, 777–780.
- Kobayashi, T., Matsuo, Y. , Kurata-Nishimura, M., Hayashizaki, Y., Kawai, J., 2009, Hydrogenation of carbon fragments after femtosecond laser ablation of solid C<sub>60</sub>, *Applied Surface Science*, Japan, 9652–9654.
- Kobayashi, T. and Matsuo, Y., 2011, Study on the carbon fragment anions produced by femtosecond laser ablation of solid C<sub>60</sub>, *The Journal Of Chemical Physics*, 064320.
- Kobayashi, T., Kato, T., Matsuo, Y., Kurata-Nishimura, M., Kawai, J., 2007, Ionization and fragmentation of solid C<sub>60</sub> by femtosecond laser ablation, *The Journal Of Chemical Physics*, Japan.
- Kratschmer, W., Fostiropoulos, K. and Huffman, D. R., 1990 The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C<sub>60</sub> molecule, *Chemical Physics Letters*, USA.
- Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E., 1985, C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene, *Nature Publishing Group*, USA.

- Kurata-Nishimura, M., Tokanai, F., Matsuo, Y., Kobayashi, T., Kawai, J., Kumagai, H., Midorikawa, K., Tanihata, I., Hayashizaki, Y., Simultaneous atomization and ionization of large organic molecules using femtosecond laser ablation, *Applied Surface Science*, Japan, 715–719.
- Laarmann, T., Shchatsinin, I., Pushkar, S., Zhavoronkov, N., Schulz, C.P. and Hertel I. V., Femtosecond pulse shaping as analytic tool in mass spectrometry of complex polyatomic systems, *Journal Of Physics B: Atomic, Molecular And Optical Physics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 074005 (9pp).
- Laskin, C., Weickhardt, C., Lifshitz, C., 1997, Time-resolved kinetic energy releases for  $C_{60}^+ \rightarrow C_{58}^+ + C_2$ , *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, L7-L11.
- Laowachirasuwan, K., Fullerenes and Fullerene Derivatives in Properties and Potential Applications.
- Ledingham, K.W.D., Kilic, H.S., Kosmidis, C., Deas, R.M., Marshall, A., McCanny, T., Singhal, R.P., Langley, A.J. and Shaikh, W., 1995, A comparison of femtosecond and nanosecond multiphoton ionization and dissociation for some nitro-molecules, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 9, 15
- Levis, R. J. and DeWitt, M. J., 1999, Photoexcitation, Ionization, and Dissociation of Molecules Using Intense Near-Infrared Radiation of Femtosecond Duration, *American Chemical Society*.
- Lifshitz, C., 2000, Carbon clusters, *International Journal of Mass Spectrometry*, 423–442.
- Lin, Z.Z., Chen, X., 2013, Ultrafast dynamics and fragmentation of  $C_{60}$  in intense laser pulses, *Physics Letters*, China, 797–800.
- Maruyama, R., 2007, The electrical transport properties of  $C_{60}$  treated by argon plasma, 10-17.
- Maruyama, S., Yamaguchi, Y. 1998, A molecular dynamics demonstration of annealing to a perfect  $C_{60}$  structure. *Chemical physics letters*, 286(3), 343-349.
- McElvany, S.W. and Mark, M. R., 1992, Mass Spectrometry and Fullerenes, *American Society for Mass Spectrometry*, USA, 268-280.
- Michalak, L., Hopwood, F.G., Alderdice, D. S., Fisher, K.J. And Willett, G. D., 1995,  $C_{60}$  Assisted Laser Desorption–Ionization Mass Spectrometry, *Fizika A* 4, 321–327.
- Moretto-Capelle, P., Rentenier, A., Bordenave-Montesquieu, D. And Bordenave-Montesquieu, A., 2004, Electron Capture, Ionization and Fragmentation in Collisions of Singly Charged Ions with  $C_{60}$ , *Physica Scripta*, France, 325–331.
- Mukamel, S., Jortner J., 1976, Multiphoton Molecular Dissociation In Intense Laser Fields, *The Journal Of Chemical Physics*, Israel, 5204-5225.

- Nier, A. O., 1947, A mass spectrometer for isotope and gas analysis. *Review of Scientific Instruments*, 18(6), 398-411.
- O'Brien, S.C., Heath, J.R., Curl, R.F., Smalley, R.E., 1988, Photophysics Of Buckminsterfullerene And Other Carbon Cluster Ions, *The Journal of Chemical Physics*.
- Parker, J. And Stroud, C.R., 1989, Generalization Of The Keldysh Theory Of Above-Threshold Ionization For the Case Of Femtosecond Pulses, *American Physical Society*, Newyork, vol. 40, no. 10.
- Parker, D. H., Chatterjee, K., Wurz, P., Lykke, K. R., Pellin, M. J., And Stock, L. M., Hemminger, J. C., 1992, Fullerenes And Giant Fullerenes: Synthesis, Separation, And Mass Spectrometric Characterization, 1167-1182.
- Rohmund, F., Hedén, M., Bulgakov, A. V., and Campbell, E. E. B., 2001, Delayed ionization of C<sub>60</sub>: The competition between ionization and fragmentation revisited, *Journal Of Chemical Physics*, Vol.115, No.7
- Rohlfing, E. A., Cox, D. M. and Kaldor, A., 1984, Production and characterization of supersonic carbon cluster beams. *The Journal of chemical physics*, 81(7), 3322-3330.
- Saldi, F., Marie, Y., Gao, Y., Simon, C. Migeon, H.N., Begin, D. and Mareche, J.F., 1995, Time of Flight secondary ion mass spectrometry of fullerenes, *Euro mass Spectrum 1*, Luxembourg, 487-492.
- Schafer, V., Hathiramani, D., Aichele, K., Hartenfeller, U., Scheuermann, F., Steidl, M., Westermann, M. And Salzborn, E., 1997, Ionisation and fragmentation of fullerene ions by electron impact, Vol. 110, Num.9-10, 1223-1226.
- Scharff, P., Risch, K., Carta-Abelmann, L., Dmytruk, I.M., Bilyi, M.M., Golub, O.A., Khavryuchenko, A.V., Buzaneva, E.V., Aksenov, V.L., Avdeev, M.V., Prylutsky, Yu.I. and Durov, S.S., 2004, Structure of C<sub>60</sub> fullerene in water: spectroscopic data, *Elsevier*, 1203-1206.
- Shchatsinin, I., Laarmann, T., Zhavoronkov, N., Peter, S.C. and Hertel, I.V., 2008, Ultrafast energy redistribution in C<sub>60</sub> fullerenes: A real time study by two-color femtosecond spectroscopy, *The Journal Of Chemical Physics*, Germany, 129
- Singhal, R.P., Kilic, H.S., Ledingham, K.W.D., Kosmidis, C, McCanny, T., Langley, A.J. and Shaikh, W., 1996, Multiphoton Ionization and Dissociation of NO<sub>2</sub> by 50 fs Laser Pulses, *Chem. Phys. Lett.*, 253,.
- Szoke, A., 1986, Theory Of Multiphoton Ionization Of Atoms, Lawrence Livermore National Laboratory University of California Livermore, CA 94550.
- Tchaplyguine, M., Hoffmann, K., Dühr, O., Hohmann, H., Korn, G., Rottke, H., Wittmann, M., Hertel, I.V., and Campbell, E.E.B., 2000, Ionization and fragmentation of C<sub>60</sub> with sub-50 fs laser pulses, *American Institute of Physics*, Germany S0021-9606(00)00306-8.

- Terrones, H., and A. L. Mackay. "The geometry of hypothetical curved graphite structures." *Carbon* 30.8 (1992): 1251-1260.
- Träger, F., 2007, Springer Handbook of Lasers and Optics, Springer Science Business Media, LLC New York, 612-614.
- Trushin, S.A., Fuß, W. and Schmid, W.E., 2004, Dissociative ionization at high laser intensities: importance of resonances and relaxation for fragmentation, Germany, *Journal Of Physics B: Atomic, Molecular And Optical Physics*, 3987–4011.
- Tsuchida, H., Itoh, A, Miyabe, K., Bitoh, Y. and Imanishi, N., 1999,
- Volkova, E.A. And Popov, A.M., 1994, Tunneling Ionization From A Short Range Potential In An Intense Laser Field: Numerical Simulations, *Laser Physics*, vol.4, no.6, 1142-1145.
- Wurz, P., Lykke, K.R., Pellin, M.J. and Gruen, D. M., 1992, Characterization of fullerenes by laser-based mass spectrometry, *Materials Science/Chemistry Divisions*, USA volume 43, numbers 5-71, 381-385.
- Weickhardt, C., Friedrich, M. and Grotemeyer, J.,1996, Multiphoton ionization Mass Spectrometry: Principles and fields of application, *Eur. Mass Spectrom*, 151-160.
- Weinberger, S. R., Davis, S., Makarov, A., Thompson, S., Purves, R. and Whittall, M.R., Time of flight mass spectrometry, *Encyclopedia of analytical chemistry*.
- Wiley, W.C. and McLaren, I.H., 1955, Time Of Flight Mass Spectrometer With Improved Resolution, *The Review Of Scientific Instruments*, Detroit, Michigan, 1150-1157.
- Wurz, P. and Lykke, K. R., 1992, Multiphoton Excitation, Dissociation, and Ionization of C<sub>60</sub>, *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 96, No. 25.
- Wülker, C., Theobald, W., Ouw, D., Schtifer, F. P., Chichkov, B. N., 1994, 1994 Short-pulse laser-produced plasma from C<sub>60</sub> molecules, *Optics Communications*, Germany, 21-28.
- Yılmaz Alıç, T., Kılıç, H. Ş., Durmuş, H., Doğan, M., & Ledingham, K. W., 2012, A mass spectrometric investigation of isomers of butane. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 26(8), 893-905.
- Yildirim, M., Sise, Ö., Dogan, M, Kilic, H.S., 2010, Designing multi-field linear time-of-flight mass spectrometers with higher-order space focusing, *International Journal of Mass Spectrometry*, Türkiye, 1–12.
- Zhang, Q. L., O'Brien, S. C., Heath, J. R., Liu, Y., Curl, R. F., Kroto, H. W., & Smalley, R. E. Reactivity of large carbon clusters: spheroidal carbon shells and their possible relevance to the formation and morphology of soot, 1986, *The Journal of Physical Chemistry*, 90(4), 525-528

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Yasemin GÜNDOĞDU  
**Uyruğu** : T.C.  
**Doğum Yeri ve Tarihi** : Konya 01.01.1989  
**Telefon** : 05066978811  
**Faks** :  
**e-mail** : ysmngndgd23@gmail.com

### EĞİTİM

Derece	Adı, İlçe, İl	Bitirme Yılı
Lise	: Karatay YDAL, Karatay, Konya	2007
Üniversite	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	2011
Yüksek Lisans	: Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya	-
Doktora	:	

### İŞ DENEYİMLERİ

Yıl	Kurum	Görevi
-----	-------	--------

**UZMANLIK ALANI** : **LASER KÜTLE SPEKTROSKOPİ**

**YABANCI DİLLER** : **İngilizce**

### BELİRTMEK İSTEĞİNİZ DİĞER ÖZELLİKLER YAYINLAR

Gündoğdu Y., Kepceoğlu A., Kılıç H.Ş., Akbaş M., Doğan M. ve Ledingham K.W.D., 2014, Femtosaniye Laser Pulsları Yardımıyla Cn+ (N=1...60) Topak İyonlarının Hem C<sub>60</sub> Hemde Grafit Hedefler Kullanılarak Ayrı Ayrı Üretimi Ve Ölçümü, Afyon Kocatepe Üniversitesi, Fen ve Mühendislik Bilimleri Dergisi, Afyon, Türkiye (**Yüksek Lisans tezinden yapılmıştır**)

Gündoğdu Y., Kılıç H.Ş., Kepceoğlu A., Doğan M., (2013) Turkish Physical Society 30th International Physics Congress, “Ablation and Evaporation Rate of Silver And Copper Targets By Nanosecond High Power Laser”, Istanbul, Turkey

Kepceoğlu A., Kılıç H.Ş., Gündoğdu Y., Alıç T.Y., Doğan M., (2013) Turkish Physical Society 30th International Physics Congress, “A Spectroscopic Investigation of Isomers of Butanol”, Istanbul, Turkey

Kars, M.D., Kara, R., Gündoğdu, Y., Kepceoğlu, A., & Kilic, H.Ş. (2014), Femtosecond laser induced photodynamic therapy on 5-ALA treated SKMEL-30 cells: An efficient theranostic strategy to combat melanoma, *Biomedicine & Pharmacotherapy*, DOI: 10.1016/j.biopha.2014.04.001.