

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**METAL KOORDİNELİ BAZI PORFİRİNLERİN ÇİZGİSEL OLMAYAN  
OPTİK ÖZELLİKLERİ**

**Nermin DOĞAN**

**FİZİK MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2011**

**Her hakkı saklıdır**

## ÖZET

Doktora Tezi

METAL KOORDİNELİ BAZI PORFİRİNLERİN ÇİZGİSEL OLMAYAN OPTİK ÖZELLİKLERİ

Nermin DOĞAN

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Ayhan ELMALI

Bu tez çalışmasında, serbest baz [5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin] (THPP) ile çinko (THPPZn), nikel (THPPNi), kobalt (THPPCo) ve demir (THPPFeCl) metal iyonu merkezli porfirinlerin çizgisel olmayan soğurma özellikleri açık yarık Z-tarama deney yöntemi kullanılarak araştırılmıştır. Bu malzemelerin gösterdiği çizgisel olmayan soğurma davranışlarını açıklamak için, elektronların uyarılmış durumda kalma süreleri ultra hızlı spektroskopi (pompa-gözlem) yöntemiyle belirlenmiştir.

Porfirinlerin çizgisel olmayan soğurma özellikleri farklı atma sürelerine (65 ps ve 4 ns) sahip iki lazer kaynağı kullanılarak açık yarık Z-tarama deney yöntemiyle incelendi. Her iki atma süresiyle yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinde, THPP ve tamamiyle dolu  $d$  orbitallerine sahip THPPZn porfirinler çizgisel olmayan soğurma davranışı göstermektedir. THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinler 65 ps atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneyinde doyurulabilir soğurma özelliği göstermektedir. Bununla beraber, 4 ns atmalarla yapılan deneylerde THPPNi porfirin düşük şiddetlerde doyurulabilir soğurma özelliği gösterirken, yüksek şiddetlerde çizgisel olmayan soğurma davranışı göstermektedir. THPPCo ve THPPFeCl porfirinler ise düşük şiddetlerde herhangi bir çizgisel olmayan optik tepki göstermezken, yüksek şiddetlerde çizgisel olmayan soğurma davranışı göstermektedirler. Bu davranış, ultra hızlı spektroskopi yöntemi sonuçları ışığında şu şekilde açıklanmıştır: THPP ve THPPZn porfirinlerin elektronlarının  $d$  orbitalleriyle etkileşimi olmadığından, singlet seviyeye uyarılan elektronlar triplet seviyeye geçmektedir. Atma süresine ve sistemlerarası geçiş süresine ( $ISC$ ) bağlı olarak, soğurma singlet seviyelerin yanında triplet seviyeler arasında da olabilmektedir. Buna rağmen THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin elektronları singlet seviyeden metalin dolu olmayan  $d$  orbitallerine geçmektedir. Dolayısıyla, soğurma metalin  $d$  orbitalleri arasında olmaktadır. Elektronların uyarılmış durumda kalma sürelerini belirlemek için yapılan ultra hızlı pompa-gözlem deneylerinden, THPP ve  $d$  orbitalleri tamamiyle dolu THPPZn porfirinlerin singlet seviyeden triplet seviyeye sistemlerarası geçiş sürelerinin nanosaniyeler mertebesinde olduğu bulunmuştur. Dolu olmayan  $d$  orbitallerine sahip THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin singlet seviyeden  $d$  orbitallerine geçiş sürelerinin pikosaniyeler mertebesinde olduğu bulunmuştur.

**Haziran 2011, 62 Sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Çizgisel olmayan soğurma, doyurulabilir soğurma, porfirin, Z-tarama, ultra hızlı pompa-gözlem

## ABSTRACT

Ph.D. Thesis

NONLINEAR OPTICAL PROPERTIES OF SOME PORPHYRINS WITH METAL COMPLEXES

Nermin DOĞAN

Ankara University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Physics Engineering

Supervisor: Prof. Dr. Ayhan ELMALI

In this thesis, the nonlinear absorption properties of free base [5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin] (THPP) and its zinc (THPPZn), nikel (THPPNi), cobalt (THPPCo), iron (THPPFeCl) metal complexes have been investigated by using open aperture Z-scan experimental technique. The lifetime of excited electrons which effect nonlinear absorption behavior was determined by using ultrafast spectroscopy (pump-probe) technique.

Nonlinear absorption properties of studied porphyrins were investigated with Z-scan experiment technique by using two laser sources with different pulse durations (65 ps and 4 ns). Open aperture Z-scan experiments with 65 ps or 4 ns pulse durations show nonlinear absorption behavior for THPP and THPPZn. THPPNi, THPPCo and THPPFeCl porphyrins show saturable absorption properties for open aperture Z-scan experiments with 65 ps pulse duration. However, THPPNi shows saturable absorption behavior at low fluence and nonlinear absorption behavior at high fluence for 4 ns pulse duration experiments. THPPCo and THPPFeCl show nonlinear absorption at high fluence while they do not reveal any nonlinear absorption at low fluence. Since there are no interactions between porphyrin electrons and *d* orbitals for THPP and THPPZn, transition occurs from the excited singlet level to triplet level. Also the absorptions between singlet levels depending on the pulse duration and inter system crossing (*ISC*) time, occur between triplet levels. On the other hand, THPPNi, THPPCo and THPPFeCl porphyrin electron transitions occur from excited singlet level to metal with unfilled *d* orbitals. Thus, absorptions occur between metal *d* orbitals. Ultrafast pump-probe experiments were performed to determine the lifetimes of excited electrons. Inter system crossing (*ISC*) time from singlet level to triplet level was found in nanosecond time scales for THPP and THPPZn with completely filled *d* orbitals. Transition time from singlet level to *d* orbitals was found in picosecond time scales for THPPNi, THPPCo and THPPFeCl with unfilled *d* orbitals.

**June 2011, 62 pages**

**Key Words:** Nonlinear absorption, saturable absorption, porphyrin, Z-scan, ultrafast pump-probe

## TEŞEKKÜR

Çalışmamın her aşamasında, yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Ayhan ELMALI (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakóltesi Fizik Mühendisliği Bölümü) başta olmak üzere, Doç. Dr. H. Gül YAęLIOęLU (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakóltesi Fizik Mühendisliği Bölümü) ve Doç. Dr. Hüseyin ÜNVER'e (Ankara Üniversitesi Fen Fakóltesi Fizik Bölümü), deneysel çalışmalarıma yardım eden Dr. Mustafa YÜKSEK (Kafkas Üniversitesi Fen Fakóltesi Fizik Bölümü), Arř. Gör. Ulař KÜRÜM (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakóltesi Fizik Mühendisliği Bölümü) ve doktora öğrencisi Sezen TEKİN'e (Ankara Üniversitesi Mühendislik Fakóltesi Fizik Mühendisliği Bölümü), tez çalışması kapsamında incelenen malzemeleri sentezleyen Doç. Dr. Mustafa HAYVALI'ya (Ankara Üniversitesi Fen Fakóltesi Kimya Bölümü) sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Nermin DOğAN

Ankara, Haziran 2011

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
SİMGELER DİZİNİ .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGE DİZİNİ .....	ix
1. GİRİŞ .....	1
2. KURAMSAL TEMELLER.....	5
2.1 Porfirinler .....	5
2.2 Çizgisel Olmayan Optik .....	8
2.3 Çizgisel ve Çizgisel Olmayan Soğurma.....	13
2.3.1 Çizgisel soğurma .....	13
2.3.2 Çizgisel olmayan soğurma .....	14
2.3.2.1 Doyurulabilir soğurma .....	14
2.3.2.2 İki-foton soğurması .....	15
2.3.2.2.1 Tek ışınla iki-foton soğurması .....	16
2.3.2.2.2 İki ışınla iki-foton soğurması .....	17
2.3.2.3 Ardışık foton soğurması .....	18
2.3.2.4 Serbest taşıyıcı soğurması. ....	20
2.3.2.5 Uyarılmış durum soğurması.....	20
2.3.2.5.1 İki-foton yardımcı uyarılmış durum soğurması .....	21
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	23
3.1 İncelenen Porfirinlerin Sentezi .....	23
3.2 İncelenen Porfirinlerin Çizgisel Soğurma Özelliklerinin Belirlenmesi.....	25
3.3 Z-tarama Tekniği .....	26
3.3.1 Açık yarık Z-tarama tekniği .....	26
3.3.2 İncelenen porfirinlerin çizgisel olmayan soğurmalarının belirlenmesi.....	29
3.4 Ultra Hızlı Spektroskopi (Pompa-Gözlem) .....	32
3.4.1 İncelenen porfirinlerin elektronlarının uyarılmış durumda kalma sürelerinin belirlenmesi.....	34

<b>4. BULGULAR</b> .....	<b>36</b>
<b>4.1 THPP, THPPZn, THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl Porfirinlerin Ölçüm Sonuçları</b> .....	<b>36</b>
<b>4.1.1 THPP, THPPZn, THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin çizgisel soğurma spektrumları</b> .....	<b>36</b>
<b>4.1.2 THPP, THPPZn, THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin pikosaniye atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneyi sonuçları</b> .....	<b>40</b>
<b>4.1.2.1 THPP ve THPPZn porfirinlerin çizgisel olmayan soğurması</b> .....	<b>40</b>
<b>4.1.2.2 THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin çizgisel olmayan soğurması</b> .....	<b>41</b>
<b>4.1.3 THPP, THPPZn, THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin nanosaniye atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneyi sonuçları</b> .....	<b>42</b>
<b>4.1.3.1 THPP ve THPPZn porfirinlerin çizgisel olmayan soğurması</b> .....	<b>42</b>
<b>4.1.3.2 THPPNi porfirinin çizgisel olmayan soğurması</b> .....	<b>43</b>
<b>4.1.3.3 THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin çizgisel olmayan soğurması</b> .....	<b>44</b>
<b>4.1.4 THPP, THPPZn, THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin femtosaniye atmalarla yapılan ultra hızlı pompa-gözlem deneyi sonuçları</b> .....	<b>45</b>
<b>5. TARTIŞMA VE SONUÇ</b> .....	<b>50</b>
<b>5.1 THPP, THPPZn, THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl Porfirinler</b> .....	<b>50</b>
<b>5.1.1 THPP ve THPPZn porfirinlerin çizgisel olmayan soğurma davranışları</b> .....	<b>50</b>
<b>5.1.2 THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin çizgisel olmayan soğurma davranışları</b> .....	<b>52</b>
<b>KAYNAKLAR</b> .....	<b>55</b>
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	<b>62</b>

## SİMGELER DİZİNİ

$\chi^{(3)}$	Üçüncü dereceden çizgisel olmayan alınganlık
$\beta$	İki foton soğurma katsayısı
$\beta_{\text{eff}}$	Etkin çizgisel olmayan soğurma katsayısı
$\sigma$	Soğurma tesir kesiti
$\alpha_0$	Çizgisel soğurma katsayısı
T	Geçirgenlik
$\tau$	Atma süresi
$I_0$	Odadaki şiddet
$\omega_0$	Odadaki ışın yarıçapı
$z_0$	Işının kırınım uzunluğu (Rayleigh aralığı)
ISC	Sistemler arası geçiş
TPA	İki foton soğurması
RSA	Ardışık foton soğurması
SA	Doyurulabilir soğurma
ns	Nanosaniye
ps	Pikosaniye
fs	Femtosaniye

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Porfirinlerin kimyasal yapısı (Senge vd. 2007).....	5
Şekil 2.2 Çizgisel olmayan optik çalışmalarda kullanılan porfirin yan grupları (Senge vd. 2007).....	6
Şekil 2.3 Metaloporfirinin tipik bir çizgisel soğurma spektrumu.....	8
Şekil 2.4 Işığın ‘kendiliğinden’ oluşan özellikleri.....	12
Şekil 2.5 Işığın madde içinden geçerken çizgisel soğurulması.....	13
Şekil 2.6 İki foton soğurmasının şematik gösterimi.....	16
Şekil 2.7 Beş seviyeli enerji modeli.....	19
Şekil 3.1 Serbest baz porfirin (THPP) ve metal komplekslerinin (THPPM) sentezi.....	23
Şekil 3.2 Çizgisel soğurma spektrometresi.....	25
Şekil 3.3 Açık yarıklı Z-tarama düzeneği.....	27
Şekil 3.4 Çizgisel olmayan soğurma eğrisi.....	28
Şekil 3.5 Doyurulabilir soğurma eğrisi.....	28
Şekil 3.6 Açık yarıklı Z-tarama deney düzeneği.....	29
Şekil 3.7 Aerotech motorlu kızak.....	30
Şekil 3.8 Stanford Research boxcar.....	31
Şekil 3.9 Tektronix osiloskop.....	31
Şekil 3.10 Ultra hızlı pompa-gözlem deney düzeneğinin şematik gösterimi.....	34
Şekil 3.11 Ultra hızlı pompa-gözlem deney düzeneği.....	35
Şekil 4.1 THPP porfirinin çizgisel soğurma spektrumu.....	37
Şekil 4.2 THPPZn porfirinin çizgisel soğurma spektrumu.....	37
Şekil 4.3 THPPNi porfirinin çizgisel soğurma spektrumu.....	38
Şekil 4.4 THPPCo porfirinin çizgisel soğurma spektrumu.....	38
Şekil 4.5 THPPFeCl porfirinin çizgisel soğurma spektrumu.....	39
Şekil 4.6 THPP ve THPPZn porfirinlerin 532 nm dalga boyunda, 65 ps atma süresinde ve $I_0=1.3 \times 10^{13}$ W/m <sup>2</sup> şiddetinde alınan açık yarıklı Z-tarama eğrileri.....	40
Şekil 4.7 THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin 532 nm dalga boyunda, 65 ps atma süresinde ve $I_0=12 \times 10^{13}$ W/m <sup>2</sup> şiddetinde alınan açık yarıklı Z-tarama eğrileri.....	41

Şekil 4.8 THPP ve THPPZn porfirinlerin 532 nm dalga boyunda, 4 ns atma süresinde ve $I_0=0.1 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$ şiddetinde alınan açık yarık Z-tarama eğrileri.....	42
Şekil 4.9 THPPNi porfirinin 532 nm dalga boyunda, 4 ns atma süresinde ve $I_0=0.1 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$ ( $\square$ ) ve $I_0=0.6 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$ ( $\Delta$ ) şiddetlerinde alınan açık yarık Z-tarama eğrileri.....	43
Şekil 4.10 THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin 532 nm dalga boyunda, 4 ns atma süresinde ve $I_0=0.6 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$ şiddetinde alınan açık yarık Z-tarama eğrileri.....	44
Şekil 4.11 THPP, THPPZn, THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin ultra hızlı pompa-gözlem deneyleri sonucu elde edilen çizgisel olmayan soğurma eğrileri.....	45
Şekil 4.12 THPP ve THPPZn porfirinlerin sıfır zamanından 1.8 ps sonraki dalgaboyuna bağlı çizgisel olmayan soğurmaları.....	47
Şekil 4.13 THPP ve THPPZn porfirinlerin sıfır zamanından 2.3 ps sonraki dalgaboyuna bağlı çizgisel olmayan soğurmaları.....	48
Şekil 4.14 THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin sıfır zamanından 2 ps sonraki dalgaboyuna bağlı çizgisel olmayan soğurmaları.....	49
Şekil 5.1 THPP ve THPPZn porfirinlerin enerji düzey diyagramları.....	50
Şekil 5.2 THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin enerji düzey diyagramları.....	53

## ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 4.1 THPP, THPPZn, THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin femtosaniye atmalarla yapılan ultra hızlı pompa-gözlem deneyleri sonucu elde edilen elektronların uyarılmış seviyelerde kalma süreleri.....	46
--	----

## 1. GİRİŞ

Çizgisel olmayan optik alanındaki çalışmalar 1875’de *Kerr* tarafından, “Kerr Etkisi” olarak bilinen, bazı malzemelerde kırılma indisinin uygulanan elektrik alanın genliğinin karesine bağlı olduğunu gözlemlemesiyle başlamıştır (Kerr 1875). 1960’da *Maiman* tarafından lazerin keşfiyle, çizgisel olmayan optik etkideki araştırmalar başlamış ve özellikle çizgisel olmayan optik özellikler gösteren malzemelerin geliştirilmesi ile devam etmiştir (Prasad vd. 1990). Çizgisel olmayan optik, lazer ışını gibi çok yüksek ışık şiddetlerinde gözlenir. Lazer ışığının madde ile etkileşimi yeni optik etkiler sunar (Bloembergen 1996). Çizgisel olmayan optik özellik gösteren malzemelerin optik haberleşme, veri depolama, optik anahtarlama, optik sınırlama gibi teknolojik uygulamaları vardır. Çizgisel olmayan optiğin başlangıcında, araştırmacılar inorganik malzemelere odaklandılar. Dolayısıyla kuartz, potasyum dihidrojen fosfat, lityum niyobat, kadmiyum sülfid, kadmiyum selenid, kadmiyum telürid, ve kadmiyum germanyum arsenid gibi malzemeler araştırıldı (Senge vd. 2007). Son yıllarda ise organik ve organometalik bileşiklerin çizgisel olmayan optik özellikleri yoğun olarak araştırılmaktadır.

Çizgisel olmayan optik malzemelerdeki gelişme, esnek kimyasal sentez avantajını sağlayan organik malzemelerin üretimiyle canlanmıştır (Saleh vd. 1991, Ashwell vd. 1993). Organik çizgisel olmayan optik malzemelerde görünen önemli bir gelişme, moleküler yapı boyunca çizgisel olmayan optik alınganlıklar ve katsayılar ile çözünürlük, işlemsellik, soğurma ve ısı denge gibi özelliklerin ultra hızlı kontrolünün sağlanabilmesidir. Bu yaklaşım malzemenin moleküler yapısal özellikleri ile mikroskobik ve makroskobik özellikleri arasındaki bağlantı hakkında bilgi içerir. Birçok organik malzemenin çizgisel olmayan optik tepkisi oldukça hızlıdır. Çünkü etkiler elektronik kutuplanma boyunca öncelikli olmaktadır. Dolayısıyla, iki boyutlu moleküller olan fitalosiyeninler, porfirinler ve türevleri gibi  $\pi$ -konjugeli organik moleküllerin çizgisel olmayan optik özellikleri optik alandaki potansiyel uygulamalarından dolayı yoğun olarak araştırılmaktadır.

Heme, klorofil ve vitamin B<sub>12</sub> gibi proteinleri içeren porfirinler yürütülen birçok biyolojik süreçte yer almaktadır. Porfirinler, fitalosiyanın tersine doğada oluşur ve tamamiyle sentetik değildir. Oksijen bağlanması, elektron transferi, katalizleme, ışık toplama ve fotodinamik terapi (PDT) gibi çok çeşitli süreçlerde yer alırlar (Senge vd. 2007).

Çeşitli çizgisel olmayan optik malzeme sınıfları arasında porfirinler diğer optik malzemelere göre daha özel karakteristikler gösterir. Bu malzemelerin optik özellikleri metal merkezini, oksidasyon durumunu, aksel ligandların tipini veya makrohalkanın çevresindeki yan grupların doğasını değiştirerek modifiye edilebilir (Senge 1992, Ravikanth vd. 1995). Ek olarak, konformasyonel sistemi dizayn ederek fiziksel ve kimyasal özellikler değiştirilebilir (Senge 2006).

Işığın soğurması ile moleküller, kısa ömürlü singlet durumuna uyarılır. Sistem içi geçişler ile uyarılmış moleküller daha uzun ömürlü triplet seviyelerine aktarılır. Uyarılmış durumların ömürlerinin kontrolü elektronik ve fotonik araçlarda birçok önemli uygulamalara yol açmaktadır. Sentetik yöntemlerdeki gelişmeler ve molekül özellikleri hakkındaki bilgilerin artması optik sınırlayıcı malzemeler için tetrapirollerin kullanımında önemli ilerleme kaydetmiştir (Senge vd. 2007).

Şimdiye kadar önemli sayıda kromofor tabanlı porfirinlerin ikinci dereceden ve üçüncü dereceden çizgisel olmayan optik özellikleri rapor edilmiştir. Porfirinlerin çizgisel olmayan optik özellikleri ile ilgili ilk çalışma Blau vd. (1985) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmalarında metal kompleksler ile serbest bazdaki porfirinin çizgisel olmayan soğurma etkisi karşılaştırılmıştır. Bundan sonra, farklı birçok teknikler ile porfirinlerin çizgisel olmayan soğurma etkileri çalışılmış ve yayınlanmıştır (Nalwa 1993, Bao vd. 1995, Seto vd. 1996, Calvete vd. 2004).

Porfirinlerin çizgisel olmayan optik etkisi ince filmlerde (Li vd. 1993, Sinha vd. 1995, Jiang vd. 2006), lipozomlarda (Kuciauskas vd. 2004), J-topaklarda (Misawa vd. 1999, Kano vd. 2000, Collini vd. 2006), katkılı borik asit camda (Kandasamy vd. 1997, Rao vd. 2001), katkılı jel malzemelerde (Sun vd. 1997, Dou vd. 1998, Boilot vd. 1995),

metallerde (Bezerra vd. 2000, McEwan vd. 2000, Borissevitch vd. 2001, Martin vd. 2005) ve porfirin-karbon nanotüp sistemlerde (Guo vd. 2006) incelenmiştir.

Biyotıp uygulamaları için yakın infrared soğuran porfirinler ilgi çekici bir uygulama alanı olmuştur. Şimdiye kadar tartışılan bazı malzemelerin biyolojik uygulamalarda fotodinamik kanser tedavisinde (PDT) teşhis ve tedavi için kullanılması artarak ilgi çekmektedir (Mathai vd. 2007). Çizgisel olmayan optik çalışmaların çoğu organik çözücü içinde yapılırken, bu çözücülerin yerini tıp uygulamalarında sulu çözeltiler alır (Frederiksen vd. 2005, Ogawa vd. 2006). Buna ek olarak, oksijen duyarlı fosforu geliştirmek için verici olarak porfirinler diğer önemli tıp uygulamalarında kullanılmaktadır (Brinas vd. 2005). Tıp ve teknik uygulamaların her ikisinde de tetrapireol makrohalkanın özel optik özellikleri sentetik yöntemlerle birleştirilmiştir ve optik davranış üzerindeki uygulanabilir teorik ve spektroskopik bilgiler porfirinleri çizgisel olmayan optik malzemeler olarak hedef seçmiştir.

Basit simetrik tetrapireollerle ilgili çalışmaların sayısının fazla oluşu bunların sentezinin kolaylığını yansıtmaktadır. Serbest baz, oksidasyon ile asidik ortam altında benzaldehid ile pirolün basit bir yoğunlaşmasını içerir (Adler vd. 1967). Bu sentez Lindsey vd. (1987) tarafından optimize edilmiştir. Dolayısıyla çeşitli basit simetrik porfirinler çizgisel olmayan optik çalışmalara hedef olmuştur (Dupuis vd. 1999, Rao vd. 2000, Kiran vd. 2002). Bu çalışmalarda tetravalent metal-ekli porfirinlerin çizgisel olmayan optik etkisi, metal yüklerinin güçlü elektronegatif aksenal ligand olduğunda görülmüştür. Tetra-tolil-porfirinlerin 16 farklı metalle yapılan çalışmalarında nanosaniye ve pikosaniye lazer atımları ile güçlü çizgisel olmayan optik etki gözlenmiştir (Kandasamy vd. 1999). Ayrıca benzoporfirinler, genişletilmiş  $\pi$  yapısından dolayı optik uygulamalarda ilgi çekici olmuştur (Rao vd. 1991, Guha vd. 1992, Chen vd. 1996, Ono vd. 2000).

Bu tez çalışmasında, simetrik hidroksi yan gruplu [5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksifenil)] bazı metal koordineli porfirinlerin çözelti formunda çizgisel olmayan soğurma özellikleri farklı atma sürelerine (65 ps, 4 ns) sahip iki lazer kaynağı kullanılarak açık yarık Z-tarama deney sistemi ile incelenmiştir. Serbest bazdaki porfirin (THPP) ile merkezinde Çinko ( $Zn^{+2}$ ), Nikel ( $Ni^{+2}$ ), Kobalt ( $Co^{+2}$ ) ve Demir ( $Fe^{+3}$ ) metal iyonu

koordineli porfirinlerin (THPPZn, THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl) çizgisel olmayan soğurma özellikleri karşılaştırılmıştır. Dolu (THPPZn) ve dolu olmayan (THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl) *d* orbitallerine sahip bu porfirinlerin farklı çizgisel olmayan soğurma davranışları gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca, çizgisel olmayan soğurma davranışının bağlı olduğu, elektronların uyarılmış durumda kalma süreleri ultra hızlı pompa-gözlem (pump-probe) yöntemiyle belirlenmiştir.

Pikosaniye atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinde THPP ile THPPZn porfirinler çizgisel olmayan soğurma tepkisi gösterirken, THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin doyurulabilir soğurma tepkisi gösterdikleri bulunmuştur.

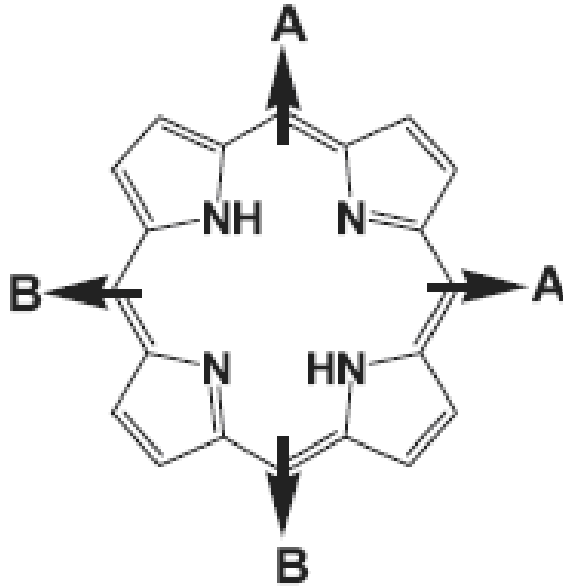
Nanosaniye atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinde ise, THPP ve THPPZn porfirinler pikosaniye atmalarla yapılan deneylerdeki gibi yine çizgisel olmayan soğurma tepkisi göstermiştir. Bunun yanında THPPNi düşük şiddetlerde doyurulabilir soğurma tepkisi gösterirken, şiddet artırıldığında çizgisel olmayan soğurma davranışı göstermiştir. THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin düşük şiddetlerde herhangi bir çizgisel olmayan optik davranışı göstermezken, THPPNi porfirinin çizgisel olmayan soğurma davranışını göstermeye başladığı şiddet değerinde çizgisel olmayan soğurma davranışı gösterdikleri bulunmuştur. Bu durumun literatürde ilk kez gözlemlendiği düşünülmektedir. Ayrıca pikosaniye ve nanosaniye atmalarla yapılan deneylerde çizgisel olmayan soğurma davranışının şiddetten çok akıya bağlı olduğu bulunmuştur.

Femtosaniye atmalarla yapılan ultra hızlı pompa-gözlem deneylerinde THPP porfirin ile dolu *d* orbitallerine sahip THPPZn porfirinin uyarılmış durumda kalma sürelerinin dolu olmayan *d* orbitallerine sahip THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerden daha uzun olduğu bulunmuştur. Bu farkın, THPP porfirin ile dolu *d* orbitallerine sahip THPPZn porfirinde porfirin halkasındaki  $\pi$  orbitallerinde singlet-triplet geçişleri gözlenirken, dolu olmayan *d* orbitallerine sahip (THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl) porfirinlerde, porfirin halkasının  $\pi$  orbitalleri ile metalin *d* orbitalleri arasındaki yük geçişinden kaynaklandığı bulunmuştur.

## 2. KURAMSAL TEMELLER

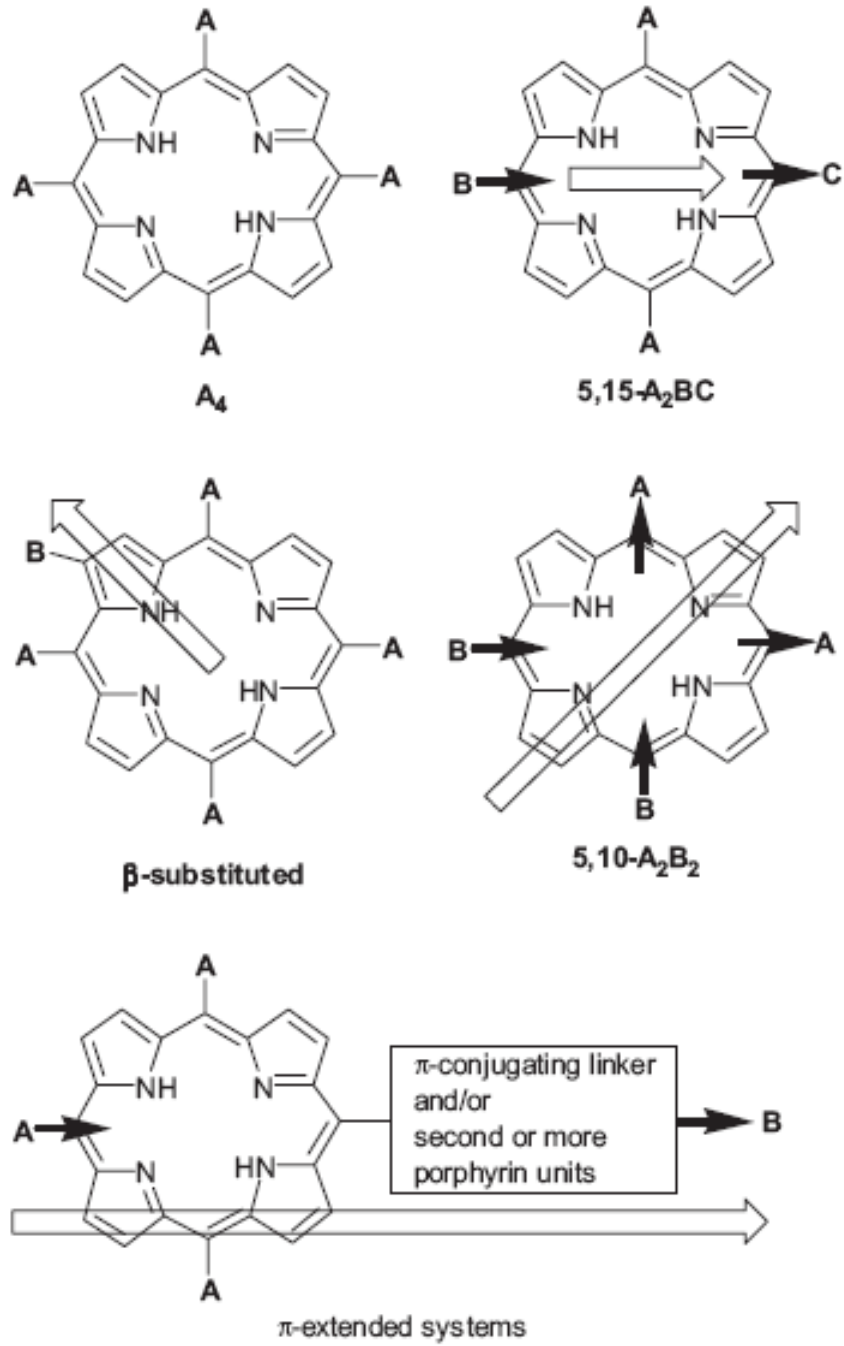
### 2.1 Porfirinler

Porfirin makromolekülün temel yapısı dört metin köprüsü ile bağlı dört pirol yan birimden oluşur (Şekil 2.1). Porfirinler doğal oluşan hemelerden, klorofillerden veya tekpirollerden sentezlenir (Vicente vd. 2000). Mezo ve  $\beta$ -bağlı porfirinlerin sentezi ve porfirinlerin yapısal modifikasyonu için literatürde çeşitli sentetik yollar mevcuttur (Kadish vd. 2000, Smith vd. 2004). Çizgisel olmayan optik uygulamalarda basit simetrik yan grup ekli porfirinler, asimetric ekli itici-çekici porfirinler ve daha kompleks olan verici-alıcı sistemler ile genişletilmiş  $\pi$ -sistemler çalışılmıştır (Şekil 2.2).



Şekil 2.1 Porfirinlerin kimyasal yapısı (Senge vd. 2007)  
Koyu renkli oklar (A, B) elektron verici veya çekici grupları gösterir.

Porfirin makrohalkasının aromatik yapısı, onun kimyasal reaktivitesini, elektrofilik ve nükleofilik davranışlarını belirler. Elektrofilik ve nükleofilik yan grup reaksiyonları porfirin ve türevleri olarak bilinir (Fuhrhop vd. 1978). Nükleofilik tercihen mezo konumunda porfirin, florin ve porfodimetin formasyonu veya  $\beta$ -konumunda klorin formasyonunda olabilir (Fuhrhop vd. 1978).



Şekil 2.2 Çizgisel olmayan optik çalışmalarda kullanılan porfirin yan grupları (Senge vd. 2007)

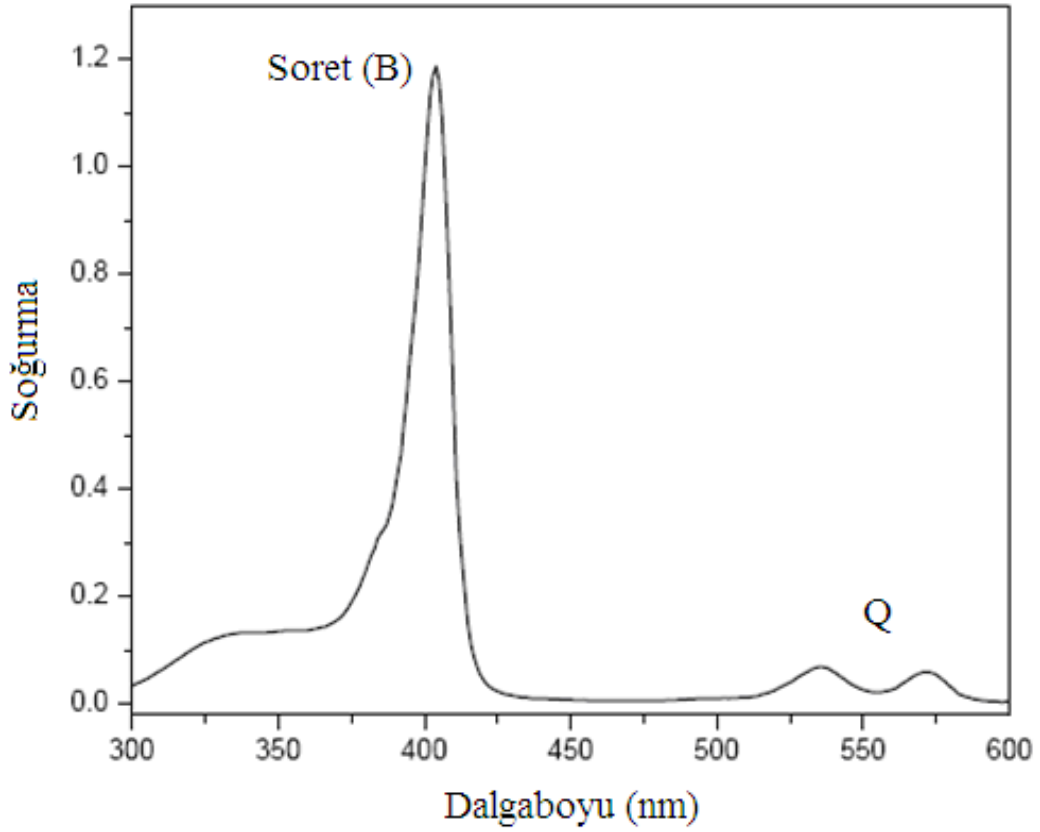
Koyu renkli oklar (A, B, C) elektron verici veya çekici grupları, açık renkli oklar moleküler dipol momentin büyüklüğünü belirtir.

Porfirinler önemli kimyasal ve ısıl kararlılığa sahiptirler. Tetrapirollerin makrohalka yapısı ve kimyasal reaktivitesi yapıya esneklik verir ve kimyasal, fiziksel ve optoelektronik parametrelerin uygun hale gelmesini sağlar. Sentetik metotlarla birleştirilmiş tetrapiröl halkanın kendine özgü optik özellikleri teorik ve spektroskopik alanda uygulanmakta ve bu alanda porfirinler hedef malzeme olmaktadır.

Zengin bir fotokimya ile çeşitli organik malzemelerin konformasyonel dizaynı, moleküler simetri, metal kompleksi, moleküler dipol momentin yönelimi,  $\pi$ -sistemlerinin konjugasyonunun dereceleri ve uygun verici-alıcı yan gruplar aracılığıyla uyarılmış durum özellikleri kolaylıkla değiştirilebilir (Senge vd. 2007).

Son yıllarda birçok uygulamada ilgi odağı olan metaloporfirinler oldukça kararlı makrohalka  $\pi$ -sistemlerinden dolayı optoelektronik alanda, manyetik malzemelerde, fotoiletken malzemelerde, çizgisel olmayan optik malzemelerde ve fotodinamik terapide yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu uygulamalar genellikle, porfirinlerin optik spektrumunun görünür ve yakın infrared bölgesindeki kararlı ve verimli ışık soğurabilmesiyle ilgilidir.

Tipik bir metaloporfirin taban durum soğurmasını gösteren çizgisel soğurma spektrumu şekil 2.3'de gösterilmektedir. 390 ile 430 nm aralığında enerjisi oldukça yüksek bir tane Soret (B) bandı ile enerjisi daha zayıf olan görünür-yakın infrared bölgede birden fazla Q bandlarına sahiptir. Porfirine bağlı metal iyonu değiştiğinde Q bandlarının sayısı da değişmektedir. Soret bandı  $S_0 \rightarrow S_2$  geçişini, Q bandları  $S_0 \rightarrow S_1$  geçişini temsil eder.



Şekil 2.3 Metalporfirinin tipik bir çizgisel soğurma spektrumu

## 2.2 Çizgisel Olmayan Optik

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

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

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2.1)$$

Burada  $\varepsilon_0$  boş uzayın geçirgenliği,  $\chi$  ortamın elektriksel alınganlığıdır. Dolayısıyla değişik frekanslarda çok sayıda tek dalgaboylu kaynak, bir ortama eş zamanlı olarak geldiğinde yeni bir frekansta hiçbir aynı fazlı ışınım üretilmeyecektir.

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

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

ile verilir.

1960'in başlarında yakut (*ruby*) lazerin keşfiyle yukarıda açıklanan bu durumlar köklü değişikliğe uğramıştır. 1961'de atımlı bir lazer piezoelektrik kristal bir örnek üzerine düşürüldüğünde, gönderilen ışının frekansının iki katında yeni bir ışın gözlemlenmiştir. Bu olaya ikinci harmonik üretimi denmektedir (Franken vd. 1962). Bu olayı optik toplam-frekans üretimi (Boyd 2003), fark-frekans üretimi (Boyd 2003), üçüncü harmonik üretimi (Boyd 2003) olayları izlemiştir. Araştırmacılar gözlenen bu olayların ancak denklem 2.1'deki çizgisel terimin güç serisine açılmasıyla mantıklı bir açıklaması olabileceğini buldular. Genel formda kutuplanma vektörü;

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

olarak gösterilir. Burada  $\vec{P}$  elektriksel kutuplanma vektörü,  $\varepsilon_0$  boş uzayın geçirgenliği,  $\chi^{(1)}$  birinci,  $\chi^{(2)}$  ikinci,  $\chi^{(3)}$  üçüncü dereceden çizgisel olmayan alınganlık ve  $\vec{E}$  uygulanan optik dalganın elektrik alanıdır.

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

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

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

şeklindedir.

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

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

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

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

Çizgisel olmayan etkinin katılmasıyla klasik dalga denklemi,

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

olarak verilir.

Burada,  $c = 3 \times 10^8$  m/s vakumdaki ışık hızı ve  $K$  hangi birim sisteminin kullanıldığına bağlı olarak,

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

ifadeleri ile verilen bir sabittir.

Işığın şiddeti lazer şiddeti gibi yeterince büyükse toplam kutuplanma;

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

şeklinde verilir.

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

Malzeme üzerine Gaussian dağılımlı bir dalga gönderildiğinde, malzemenin kırılma indisindeki değişim şu şekilde olur:

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

Kırılma indisinin şiddete bağlı olmasının bir sonucu 'kendiliğinden-odaklanma' (*self-focusing*) dır. Bu olay düzgün olmayan, enine şiddet dağılımlı bir ışın,  $n_2$ 'si pozitif bir ortamdan geçerken gözlenir. Bu koşullar altında malzeme pozitif bir merceğe gibi

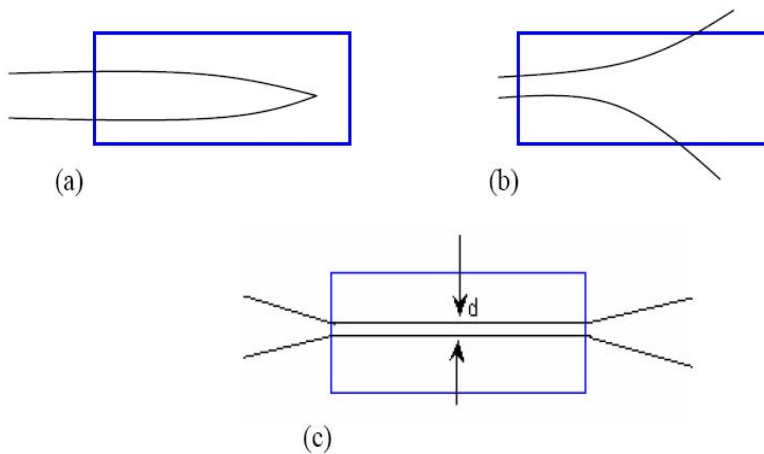
davranır ve malzemeye gelen ışınlar bir noktada toplanır. Bu durum, ışın Gaussian dağılımlı olduğunda, ışının merkezindeki şiddetin fazla olmasından dolayı daha büyük bir kırılma indisi görmesinin sonucudur. ‘Kendiliğinden’ denmesinin sebebi ışının malzemenin çizgisel olmayan tepkisiyle ‘kendi’ özelliklerini değiştirmesindedir.

Malzemenin şiddete bağlı kırılma indisindeki değişim negatif ( $n_2 < 0$ ) ise merkezdeki kırılma indisi demet kenarındaki kırılma indisinden az olacaktır. Bu durumda ise malzeme gelen ışık demetini açıcı bir özellik gösterecektir. Bu olaya da ‘kendiliğinden-açılma’ (*self-defocusing*) denir.

Diğer bir fiziksel olay da ışının ‘kendiliğinden-tuzağa düşmesi’ (*self-trapping*) dir. Bu durumda ışın kendiliğinden-odaklanma olayı ve kırınım olayının dengeye gelmesi ile sabit bir çapta yoluna devam eder. Kendiliğinden-tuzağa düşme, ancak ışının gücü aşağıda tanımlanan kritik güce eşitse meydana gelir.

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

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



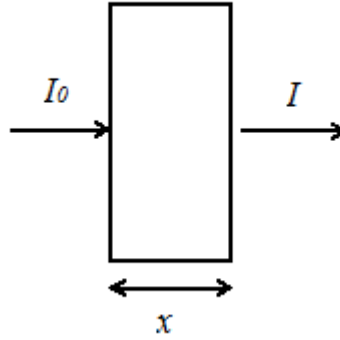
Şekil 2.4 Işın ‘kendiliğinden’ oluşan özellikleri

a. Işın kendiliğinden-odaklanması b. Işın kendiliğinden-açılması c. Işın kendiliğinden-tuzağa düşmesi

## 2.3 Çizgisel ve Çizgisel Olmayan Soğurma

### 2.3.1 Çizgisel soğurma

Bir malzemeyi karakterize eden parametrelerden biri soğurma katsayısıdır. Malzemelerin çizgisel olmayan soğurmalarının belirlenebilmesi için çizgisel soğurma katsayısının bilinmesi gerekir. Çizgisel soğurma katsayısı malzemenin düşük şiddetteki bir ışına verdiği tepkidir. Klasik çizgisel optiğe göre soğurma katsayısı sıfırdan büyüktür. Yani ışık, soğurma katsayısı sıfırdan büyük olan bir maddeden geçerken şiddetinde azalma olur ve soğurulma meydana gelir. Kalınlığı  $x$  olan saydam bir ortam üzerine enerjisi, birinci uyarılmış seviye ile taban seviyesi arasındaki enerji farkı kadar bir ışık demeti gönderildiğinde (Şekil 2.5) çizgisel soğurma gerçekleşir ve ışığın şiddetinde bir azalma olur ( $I < I_0$ ). Burada malzemeye gönderilen ışığın şiddeti  $I_0$  malzemede çizgisel olmayan optik tepkiler gerçekleştiremeyecek kadar düşüktür.



Şekil 2.5 Işığın madde içinden geçerken çizgisel soğurulması

Malzemenin çizgisel soğurma katsayısı *Lambert-Beer* yasasından ve deney sonuçlarından elde edilir:

$$I = I_0 e^{-\alpha_0 x} \quad (2.10)$$

Burada  $I_0$  malzemeye gelen ışının şiddeti,  $I$  malzemedan çıkan ışının şiddeti,  $x$  malzemenin kalınlığı,  $\alpha_0$  ise malzemenin çizgisel soğurma katsayısıdır (Hecht vd. 1990).

### 2.3.2 Çizgisel olmayan soğurma

Lazer kaynaklı şiddetli bir ışımaya malzemenin optik özelliklerinde belirgin değişikliklere neden olabilir. Çizgisel olmayan soğurma, şiddet veya akının bir fonksiyonu olarak malzemenin geçirgenliğindeki değişiklik ile tanımlanır. Yeteri kadar yüksek şiddetlerde, malzemenin taban seviyesine inmeden önce birden fazla foton soğurmasının olasılığı büyük ölçüde arttırılabilir. Göppert-Meyer (1931) ikinci dereceden pertürbasyon teorisini kullanarak bir sistemde iki-fotonlu geçiş olasılığını teorik olarak türetmiştir (Sutherland vd. 2003). Lazerin keşfinden beri, malzemelerin geniş bir bölümünde sadece kendiliğinden iki-foton soğurması değil, ikiden çok foton soğurması geniş ölçüde çalışılmıştır. Buna ek olarak, şiddetli lazer alanları tarafından indüklenen nüfuslanmanın yeniden düzenlenmesi, katılarda serbest taşıyıcıların üretilmesi, karmaşık moleküllü sistemlerde karmaşık enerji geçişleri (ardışık foton soğurması) ve uyarılmış yayılma ve soğurma da çalışılmıştır. Bu olay optik olarak, artan şiddete bağlı olarak geçirgenlik artıyorsa; doyurulabilir soğurma, geçirgenlik azalıyorsa; ardışık foton soğurması, iki veya daha fazla foton soğurması, serbest taşıyıcı soğurması ve uyarılmış durum soğurması olarak adlandırılır.

Malzemenin frekansa bağlı geçirgenliğinde çizgisel olmayan soğurma tarafından üretilen farklı birçok etki bilim ve teknolojiye birçok farklı uygulamaya yol açmıştır. Bunlar çizgisel olmayan spektroskopi, optik veri depolama, optik anahtarlama ve optik sınırlama gibi değişik alanları kapsar.

#### 2.3.2.1 Doyurulabilir soğurma

Çizgisel olmayan optik soğurma mekanizmalarından biri doyurulabilir soğurmadır. Bazı malzemeler şiddetin arttırılması durumunda soğurma katsayılarının azalması özelliğine sahiptirler ve bu malzemelere doyurulabilir soğurucular denir. Şiddetli lazer ışığına maruz bırakılan malzemenin ölçülen soğurma katsayısının ( $\alpha$ ) gelen lazer ışığının şiddetine ( $I$ ) bağlılığı;

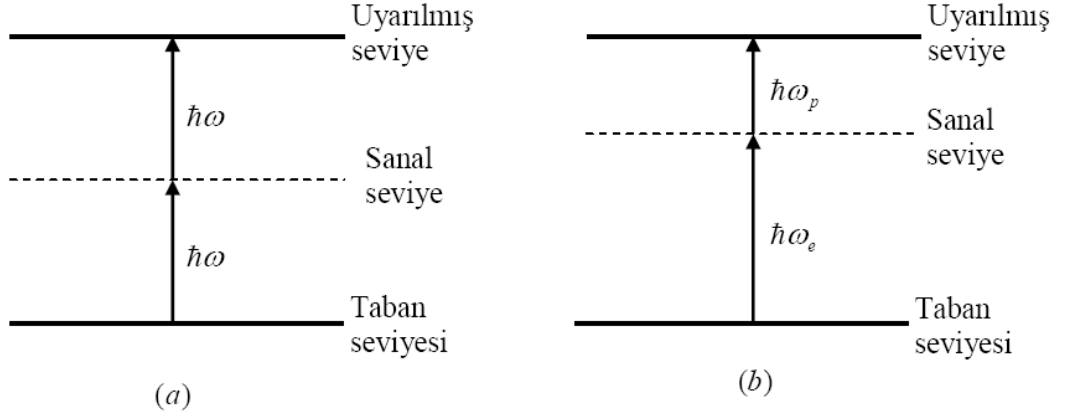
$$\alpha = \frac{\alpha_0}{1 + \frac{I}{I_s}} \quad (2.11)$$

eşitliği ile verilir. Burada  $\alpha_0$  çizgisel soğurma katsayısı ve  $I_s$  malzemenin doyuma ulaşma şiddetidir. Doyurulabilir soğurmanın bir sonucu optik kararsızlıktır. Bu özelliklere sahip olan malzemeler; atmalı lazerlerde lazer atmasının şeklinin düzenlenmesinde ve lazerlerde yüksek şiddetli ışık elde edilmesine neden olan kavite yapımında kullanılabilirler.

### 2.3.2.2 İki-foton soğurması

İki foton soğurması (TPA); gelen ışık demetinden iki fotonun kendiliğinden soğurulmaları sonucu sistemin taban seviyesinden bir üst seviyeye geçişini içerir. Tek-foton soğurması yalnızca gelen fotonun enerjisine bağlı iken iki foton soğurması hem enerjiye hem de şiddete bağlıdır.

Bu olayı açıklayan muhtemel iki durum şekil 2.6'da gösterilmektedir. Birincisinde,  $\omega$  frekansında salınan, aynı optik alandan iki fotonun yaklaşık olarak rezonansa ( $2\omega$ ) geçişini sağlayan soğurmadır. İkinci durumda,  $\omega_e$  ve  $\omega_p$  frekanslarına sahip iki alandan birer foton soğurularak yaklaşık olarak  $\omega_e + \omega_p$  ile rezonansta olan geçiş sağlanır. Bu durumdaki ilk alan ( $e$  alt indisli olan) pompa veya uyarma ışını, ikincisi ise ( $p$  alt indisli olan) pompa ışınına göre geciktirilmiş diğer bir ışın (probe) olarak düşünülebilir. Her iki durumda, aradaki seviye gerçek değil sanal seviyedir.



Şekil 2.6 İki foton soğurmasının şematik gösterimi

a. Kendiliğinden çift foton soğurması, b. Ultra-hızlı spektroskopi (pump-probe) çift foton soğurması

Geçiş gerçel ara seviye içermemesine rağmen, genellikle var olan safsızlıklardan dolayı (yarıiletkenlerde geçerlidir) az miktarda da olsa çizgisel soğurma oluşur. Bu soğurma, işlemin son durumuna geçişte bir katkıda bulunmaz. Ancak ek bir kayıp mekanizması olarak görev yapar. Tek fotonlu pompalama sonucu seviyeler arası geçişi içeren iki-basamaklı soğurma, uyarılmış durum soğurması olarak adlandırılır.

### 2.3.2.2.1 Tek ışınla iki-foton soğurması

Bu durumda çizgisel olmayan soğurma anlık şiddetin karesiyle orantılıdır. Malzemeye gelen  $I$  şiddetinin  $z$  kalınlığındaki malzemedan geçerken meydana gelen azalması, aşağıdaki diferansiyel eşitlik ile ifade edilir:

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_0 I - \beta I^2 \quad (2.12)$$

Burada  $\alpha_0$  malzemenin kullanılan lazer ışınının dalgaboyundaki çizgisel soğurma katsayısı ve  $\beta$  iki foton soğurma katsayısıdır.

İki foton soğurma katsayısı " $\beta$ " malzemeyi karakterize eden makroskobik bir parametredir. Genellikle, iki foton soğurma ara-kesiti ( $\sigma_2$ ) olarak adlandırılan özgül moleküllerin iki foton soğurması özelliği ile ilgilenilir.  $\sigma_2$  ile  $\beta$  arasındaki bağıntı:

$$\sigma_2 = \frac{\hbar\omega\beta}{N} \quad (2.13)$$

şeklindedir. Burada  $N$  sistemdeki molekül sayısı ve  $\hbar\omega$  gelen optik alandaki fotonların enerjisidir.

İki foton soğurma katsayısının üçüncü dereceden alınganlıkla ilişkisi de:

$$\beta = \frac{3\pi}{\varepsilon_0 n^2 c \lambda} \text{Im } \chi^{(3)} \quad (2.14)$$

şeklindedir.  $\chi^{(3)}$ 'ün sanal (imajiner) kısmından çizgisel olmayan soğurma belirlenir.

#### 2.3.2.2.2 İki ışınla iki-foton soğurması

Bu işlem şekil 2.6.b'de gösterildiği gibi farklı frekanslardaki iki fotonun eşzamanlı soğurulmasını içerir. Bunlar pompa veya uyarma frekansı ( $\omega_e$ ) ve geciktirilmiş diğer bir ışığın (gözlem) frekansı ( $\omega_p$ ) olarak belirlenirler. Her iki ışının şiddetleri karşılaştırılabilir derecede olmalıdır, fakat genelde  $I_p \ll I_e$  olur.

Bu işlemde yer alan iki foton soğurması katsayıları da üçüncü dereceden alınganlıkla ilişkilendirilirler. Pompa ve geciktirilmiş ışık ışınları ortogonal kutuplanmaya sahip olmalı, yani bu çizgisel olmayan işlemler malzemede uyarılmış iki renkliliğe (dichroism) yol açmalıdır. Işınların güç yitirimini tanımlayan diferansiyel eşitlikler (Sutherland vd. 2003);

$$\frac{dI_e}{dz} = -\alpha_e I_e - 2 \left( \frac{\omega_e}{\omega_p} \right)^{\frac{1}{2}} \beta_{ep} I_e I_p - \beta_{ee} I_e^2 \quad (2.15)$$

$$\frac{dI_p}{dz} = -\alpha_p I_p - 2 \left( \frac{\omega_p}{\omega_e} \right)^{\frac{1}{2}} \beta_{pe} I_p I_e - \beta_{pp} I_p^2 \quad (2.16)$$

şeklinde verilirler.

Bu eşitliklerde ortadaki terimler uyarılmış iki renkliliği tanımlarken, ilk ve son terimler sırasıyla çizgisel ve kendiliğinden uyarılmış iki foton soğurmasını tanımlarlar. Burada iki durum göz önünde bulundurulur. Birincisi, pompa fotonunun enerjisi ilk iki foton geçişine izinli enerjinin yarısından küçüktür. Böylece  $\beta_{ee}$  içeren terim ihmal edilir. Ayrıca, geciktirilmiş ışının enerjisinin pompa ışınının enerjisinden daha zayıf olduğu varsayıldığından dolayı kendiliğinden uyarılmış soğurmayı içeren  $\beta_{pp}$  terimi de ihmal edilir. İkinci durumda, pompa ışını tarafından kendiliğinden uyarılmış iki foton soğurmasına izinli ve pompa ışınının yanında geciktirilmiş ışın ile beraber uyarılmış iki renkliliğin ihmal edildiği göz önünde bulundurulur. Bu pompa ışınının tek başına iki fotonla ( $2\omega_e$ 'deki) ve geciktirilmiş diğer ışınla beraber ( $\omega_e + \omega_p$ 'deki) seviyeleri pompalayabildiği durumdur. Çok atomlu moleküllerin uyarılmış durum spektrumunda meydana gelen iki fotona izinli seviyelerin yoğunluğunun çok olması durumunda bu olay gerçekleşir.

### 2.3.2.3 Ardışık foton soğurması

Ardışık foton soğurması (RSA) kısaca iki adımlı, ardışık tek-foton soğurma işlemidir. Ortamın gelen lazer ışığının enerjisine eşit enerji aralıklı çizgisel soğurması olduğu varsayılmaktadır. Belirli miktar molekül tabandan üst enerji seviyesine uyarıldığında ikinci seviyedeki nüfuslanma ve şiddet, bir ve ikinci seviyeler arasındaki soğurma ve taban seviyesindeki moleküllerin sayısına bağlı olur ( $N_2 \sim \sigma_{12} \cdot I \cdot N_1$ ).

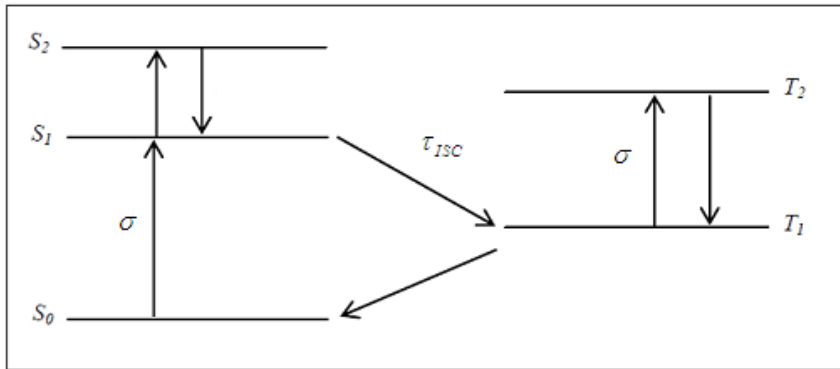
Eğer ikinci seviyeden üçüncü seviyeye olan soğurma katsayısı  $\sigma_{23}$ , birinci seviyeden ikinci seviyeye soğurma katsayısı  $\sigma_{12}$ 'den büyükse, moleküller ikinci enerji seviyesinden üçüncü seviyeye çizgisel olmayan bir geçiş yapabilirler. Bu durumda ardışık foton soğurması gözlenir. Uyarılmış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

$$\frac{dI}{dz} = -\sigma_{12}(N_1 - N_2)I(z) - \sigma_{23}N_2I(z) \quad (2.17)$$

şeklindedir.

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

Şekil 2.7’de  $S$  singlet seviyeleri,  $T$  triplet seviyeleri temsil etmektedir. Molekül  $S_1$ ’e uyarıldıktan sonra tekrar taban seviyesine dönebilir, ek bir foton soğurmasıyla  $S_2$  seviyesine uyarılabilir veya sistemler arası geçişle ( $ISC$ ) en düşük triplet seviye  $T_1$ ’e geçiş yapabilir.  $T_1$  seviyesinin ömrü oldukça uzundur. Dolayısıyla molekül taban seviyesi  $S_0$ ’a dönmeden daha bir çok fotonu soğurabilir.



Şekil 2.7 Beş seviyeli enerji modeli

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

RSA mekanizmasına ve bununla ilgili ısısal mercek ve saçılma etkilerine dayanan üç çeşit malzeme tipi vardır. Bu malzemeler; organik boya çözeltileri ve katkılı katılar, fulleren çözeltileri, organometalik bileşikler ve metal bileşikleridir.

#### 2.3.2.4 Serbest taşıyıcı soğurması

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

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha_0 I - \sigma_c N_c(I)I \quad (2.18)$$

olarak verilir.

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

#### 2.3.2.5 Uyarılmış durum soğurması

Gelen ışığın şiddeti doyum şiddetinden çok büyük ise uyarılan seviye önemli derecede doldurulmuş olur. Çok atomlu sistemlerde enerji seviyeleri birbirlerine çok yakın seviyelerde oluşan bantlar halindedir. Uyarılan bir elektron taban seviyesine inmeden bant içerisindeki bu seviyelerden birine hızlı bir şekilde geçiş yapar. Ayrıca uyarılan seviyeden daha yukarıda yer alan ve gelen foton ile yakın rezonansa olan seviyeler de mevcuttur. Bu yüzden, elektron taban seviyesine inmeden bir foton soğurarak yukarıdaki seviyelere geçiş yapabilir. Bu işlem uyarılmış durum soğurması olarak bilinir ve gelen ışığın şiddeti taban seviyesinin nüfuslanmasını önemli derecede azalttığına meydana gelir. Uyarılan seviyenin soğurma tesir kesiti taban seviyesinin soğurma tesir kesitinden daha küçük olması durumunda, yüksek şiddetlerdeki ışığa maruz bırakılması durumunda sistemin geçirgenliği artacaktır. Bu işlem doyurulabilir

soğurma olarak adlandırılır (Sutherland vd. 2003). Bu işlem iki seviyeli sistemlerdeki doyurulabilir soğurmaya benzer fakat ondan daha çok karmaşıktır. İki seviyeli sistemlerde doyurulabilir soğurma, gelen ışığın atma süresi uyarılmış elektronun taban seviyesine veya herhangi bir alt seviyeye inme süresinden daha düşük olduğunda ve daha yüksek bir seviyeye geçiş olmadığında gerçekleşir.

### 2.3.2.5.1 İki-foton yardımcı uyarılmış durum soğurması

Malzemede iki foton soğurması fazla ise iki fotona izinli bir seviyenin önemli derecede dolmasına yol açar ve genellikle bu seviyeden sistemin daha yüksek seviyelerine ışımali geçiş izini verir. Bu işlem yarıiletkenler ve çok atomlu sistemlerde meydana gelir. Bu durumda sönüm ve uyarılmış seviyenin nüfuslanmasını veren eşitlikler (Sutherland vd. 2003):

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha I - \beta I^2 - \sigma NI \quad (2.19)$$

ve

$$\frac{dN}{dt} = \frac{\beta I^2}{2\hbar\omega} - \frac{N}{\tau_1} \quad (2.20)$$

şeklinde verilir. Burada  $\alpha$  malzemenin çizgisel soğurma katsayısı ve  $\tau_1$  iki fotonla uyarılan seviyenin ömrüdür. Malzemenin uyarıldığı ışığın atma süresi iki fotonla uyarılan seviyenin ömründen çok büyük ise eşitlik (2.20)'deki ikinci terim ihmal edilebilir.

Malzemeye gelen  $I$  şiddetinin malzeme içerisinde geçerken azalmasını ifade eden denklemler (2.12, 2.15, 2.16, 2.17, 2.18, 2.19) malzemenin özelliklerine, yapılan deneyin parametrelerine bağlı olarak çeşitli matematiksel yöntemlerle analitik veya nümerik olarak çözülür. Çözüm, malzemedeki geçen şiddet dağılımını verir. Deneylerde ışını algılamak için kullanılan dedektörler enerji dedektörleridir. Bu dedektörler ışının

zamansal ve uzaysal profilini algılayamayıp zamansal ve uzaysal integral olarak üzerine düşen enerjiyi algırlar. Bu nedenle malzemeden geçen ve malzemeye gelen ışının şiddet dağılımını veren ifadelerin zaman ve uzay üzerinden integrali alınarak gelen ve geçen enerjiler hesaplanır. Hesaplanan enerjilerden geçen enerjinin gelen enerjiye oranı olarak tanımlanan optik geçirgenlik ifadesi türetilir. Optik geçirgenlik ifadesi kullanılan lazer demetinin sürekli veya atmalı oluşuna, atmalı ise atma profiline bağlı olarak değişir.

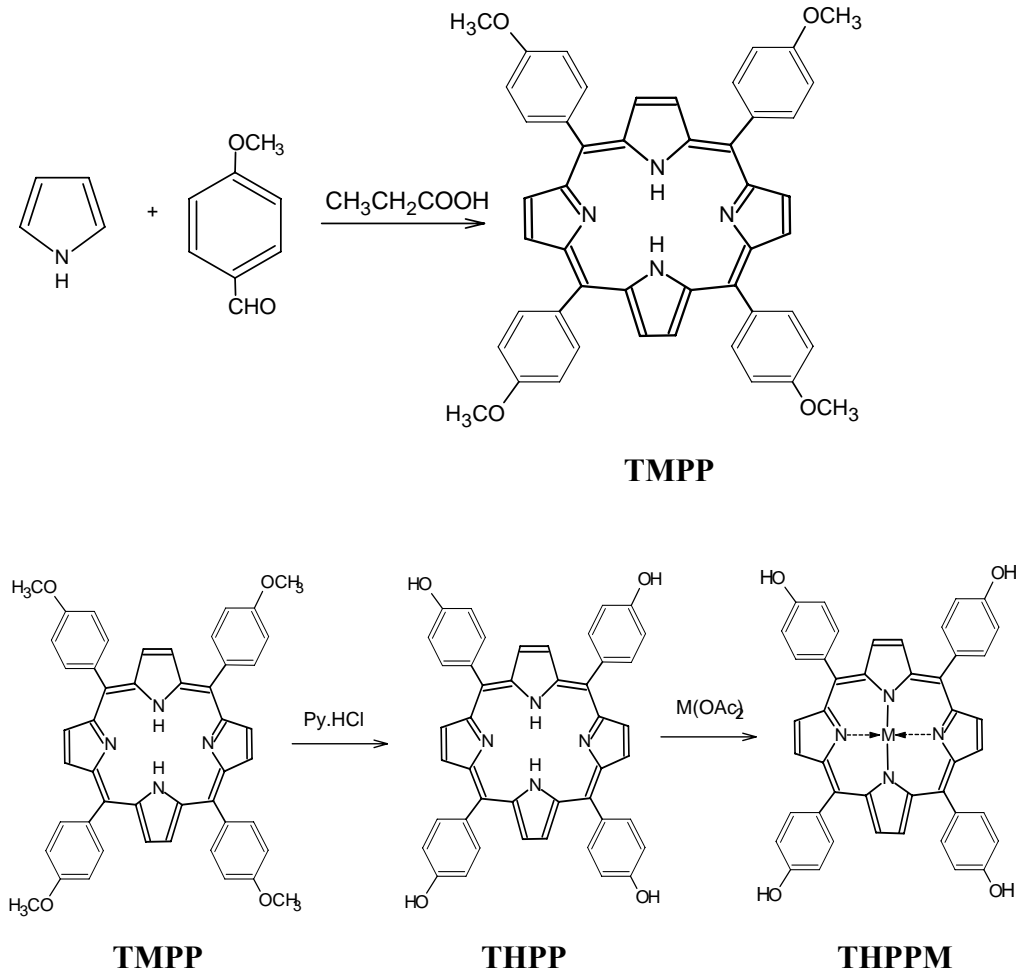
Bu tez kapsamında incelenen serbest baz (THPP) ve THPPZn ile THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin çizgisel olmayan soğurma mekanizmaları farklıdır. Bu soğurma mekanizmaları tezde detaylı olarak tartışılmıştır. Bundan dolayı, deneysel olarak elde edilen açık yarık Z-tarama deneyleri fit edilmemiştir. Elde edilen sonuçlar, literatürdeki sonuçlarla karşılaştırılarak yorumlanmıştır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde serbest baz [5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksifenil)] (THPP), Çinko (THPPZn), Nikel (THPPNi), Kobalt (THPPCo) ve Demir (THPPFeCl) porfirinlerin sentezi ile çizgisel ve çizgisel olmayan optik özelliklerini belirlemek için kullanılan ölçüm yöntemleri anlatılacaktır.

#### 3.1 İncelenen Porfirinlerin Sentezi

Bu tez çalışması kapsamında incelenen porfirin örnekleri Ankara Üniversitesi Kimya Bölümünden Doç. Dr. Mustafa HAYVALI tarafından sentezlenmiştir. Sentez adımları Şekil 3.1’de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Serbest baz porfirin (THPP) ve metal komplekslerinin (THPPM) sentezi

5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin (THPP) ligandının sentezlenebilmesi için öncelikle 5,10,15,20-tetrakis(4-metoksifenil)porfirin (TMPP) sentezlenmiştir.

**5,10,15,20-tetrakis(4-metoksifenil)porfirin (TMPP)** literatürde verildiği gibi (Adler vd 1967, Adler vd 1970) 1 eşdeğergram pirol ve 1 eşdeğergram p-metoksibenzaldehit'in propiyonik asit ortamındaki reaksiyonundan elde edildi.

**5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin (THPP)** bileşiğinin sentezlenmesi için; piridin (6.4 ml) ve derişik hidroklorik asit (7.2 ml) karıştırılarak, bu karışımın iç sıcaklığı 170 °C'ye gelinceye kadar ısıtıldı. Bu sıcaklıktaki karışım içerisine 5,10,15,20-tetrakis(4-metoksifenil)porfirin (TMPP) (1.0 g) eklendi ve bu sıcaklıkta 3 saat karıştırıldı. Bu sürenin sonunda oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı ve 20 ml su eklendi. Çöken kısım süzülerek ayrıldı ve doymuş sodyum asetat çözeltisi ile yıkandı. Katı kısım aseton (15 ml) ve trietilamin (0.5 ml) karışımı ile yeniden çözüldü. Daha sonra, bu karışıma hekzan (60 ml) ilave edilerek mikro kristalli 5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin (THPP) elde edildi.

**5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin metal komplekslerinin** sentezlenmesi için; MeOH (10 ml) içerisindeki  $Zn(OAc)_2 \cdot 2H_2O$  (369 mg, 1.68 mmol) çözeltisi  $CHCl_3$  (20 ml) içerisindeki THPP (0.95 g, 1.4 mmol) çözeltisine eklenerek oda sıcaklığında karıştırıldı. 20 dakika sonra, ince tabaka kromatografisi (TLC) ile reaksiyon ortamında ligandın kalmadığı görüldü ve reaksiyon tamamlandı. Çözücü kurutulularak buharlaştırıldıktan sonra su ile yıkandı.  $CH_2Cl_2/MeOH$  karışımından yeniden kristallendirildi. Böylece, mor renkli mikrokristalli katı 5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksifenil)porfirin çinko(II) (THPPZn) sentezlendi.

THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirin kompleksleri için de yukarıda verilen yöntem uygulandı.

### 3.2 İncelenen Porfirinlerin Çizgisel Soğurma Özelliklerinin Belirlenmesi

Bu tez kapsamında çalışılan porfirinlerin kloroform/etanol karışımı çözücü kullanılarak hazırlanan çözeltilerin çizgisel soğurma spektrumları Şekil 3.2’de gösterilen çizgisel soğurma spektrometresi (ShimadzuUV-1800) ile alındı. Bu çizgisel soğurma spektrometresi yardımıyla morötesi (ultraviyole) ile kızılötesi (infrared) (190-1100nm) arasındaki bölgenin çizgisel soğurma spektrumu alınabilmektedir.



Şekil 3.2 Çizgisel soğurma spektrometresi

Porfirin çözeltilerinin çizgisel soğurma spektrumları alınırken, ortamdaki gürültüyü yok etmek için spektrumun alınacağı bölge malzemeler konulmadan tarandı. Daha sonra 1mm’lik kuartz hücre içindeki çözeltiler ışığa dik şekilde konumlandırılarak tekrar aynı spektrum bölgesi tarandı.

Çözelti halindeki porfirinlerin çizgisel soğurma spektrumları belirlenirken, önce referans spektrumu (baseline) almak için spektrometrenin içinde hem referans hem de

malzemenin konulacağı yerlere içi kloroform/etanol karışımı çözücü (porfirinler kloroform/etanol çözücüsü ile çözüldüğü için) ile dolu 1mm'lik kuartz hücreler konularak alınacak spektrum bölgesi tarandı. Daha sonra malzemenin konulacağı yerden içi çözücü ile dolu 1mm'lik kuartz hücre çıkarılarak içi porfirin çözeltisi ile dolu 1mm'lik kuartz hücre konuldu ve spektrum bölgesi tarandı. Böylece hücre ve çözücülerin soğurma spektrumuna katkıları önlenmiş oldu. Çalışılan tüm porfirin malzemelerinin çizgisel soğurma spektrumu için aynı yöntem uygulandı.

### **3.3 Z-tarama Tekniği**

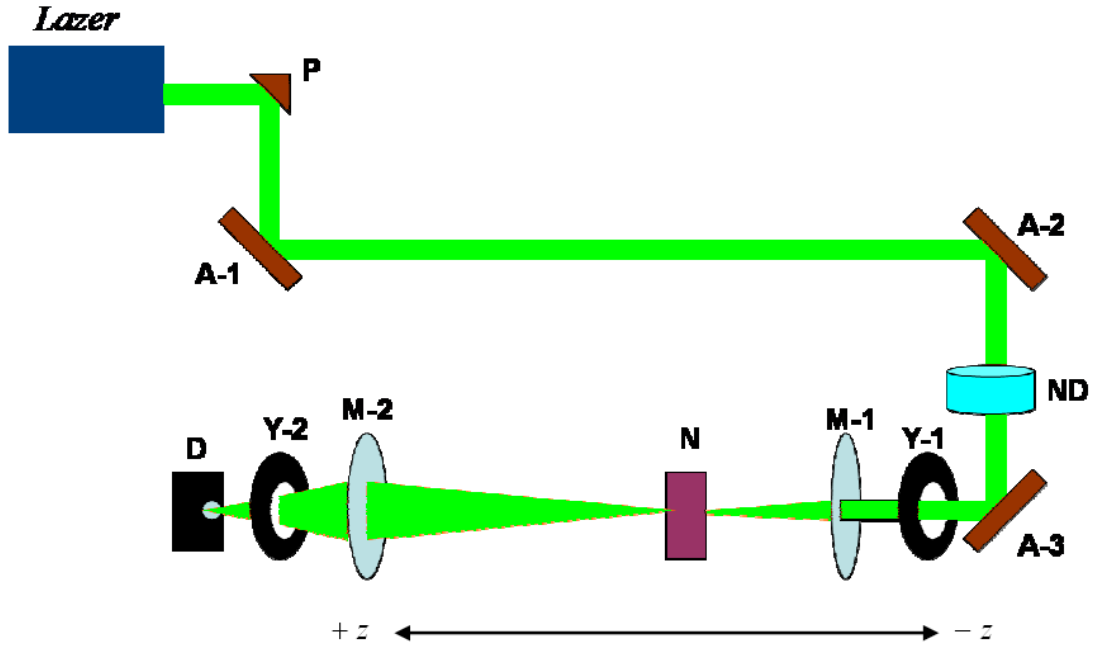
Z-tarama tekniği çizgisel olmayan kırılma ve soğurmayı belirlemek için kullanılan yöntemlerden biridir. İlk olarak *Bahae* ve çalışma arkadaşları tarafından ortaya konmuştur (Bahae vd. 1990). Bu teknikte tek ışın demeti kullanıldığından dolayı diğer tekniklere göre çok daha kolaydır. Bu tekniğin en önemli üstünlüğü çizgisel olmayan kırılma indis ve soğurma değerlerinin büyüklüğüne ve işaretlerine duyarlı olmasıdır. Bu teknik, açık yarık ve kapalı yarık Z-tarama tekniği olmak üzere ikiye ayrılır. Açık yarık Z-tarama tekniği ile malzemelerin çizgisel olmayan soğurma etkileri belirlenirken, kapalı yarık Z-tarama tekniği ile çizgisel olmayan kırılma indisleri belirlenebilmektedir. Çizgisel olmayan kırılma indis değişimleri bu tez kapsamı dışında olduğundan sadece açık yarık Z-tarama tekniği üzerinde durulacaktır.

#### **3.3.1 Açık yarık Z-tarama tekniği**

Bu yöntemde Gaussian profiline sahip bir lazer demeti bir mercek yardımı ile odaklanır. İncelenecek malzeme ışın üzerinde odaktan geçecek şekilde z eksenini adı verilen bir eksen üzerinde hareket ettirilerek üzerine düşen şiddetin artırılması sağlanır. Malzemeden geçen ışın bir mercek yardımı ile toplanarak bir enerji dedektörü ile algılanır. Bu durumda, çizgisel olmayan geçirgenlik sadece çizgisel olmayan soğurma olması durumunda yani malzeme şiddetli ışına maruz kalınca değişir. Açık yarık Z-tarama deney düzeneği Şekil 3.3'de gösterilmektedir. Bu tezde TEM<sub>00</sub> moduna ve Gaussian profiline sahip bir ışın demeti ince kenarlı bir mercek yardımıyla odaklanarak malzemeye düşürülmektedir. Malzeme M-1 merceğinden odağa gelip oradan

uzaklaşarak M-2 merceğine doğru hareket ederken dedektöre düşürülen enerji malzemenin konumuna göre değişmektedir. Dedektörden algılanan sinyalin malzemenin konumuna (veya üzerine düşen şiddete) göre grafiği malzemenin gösterdiği çizgisel olmayan geçirgenlik özelliklerine göre iki farklı durumda olabilir:

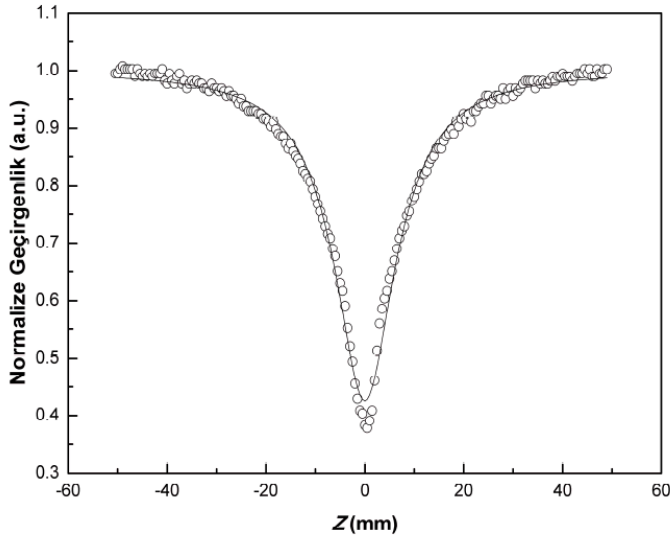
İlk durumda merceğin önünde şiddetin düşük olmasından dolayı sadece çizgisel soğurma oluşur. Malzeme çizgisel olmayan tepkinin gözleneceği şiddetin olduğu bölgeye geldiğinde (odağa yaklaştığında), çizgisel soğurmaya ek olarak çizgisel olmayan soğurma da katkıda bulunur ve dedektöre ulaşan enerjide düşüş oluşur. Bu düşüş, şiddetin en yüksek olduğu odak noktasına ulaşıncaya kadar devam eder. Malzeme odağı geçtikten sonra şiddet tekrar artmaya başlayacağından, dedektöre ulaşan enerji giderek artmaya başlar. Tekrar çizgisel olmayan tepkinin gözlenemeyeceği bölgeye ulaşıldığında sadece çizgisel soğurma gözlenir. Dedektör tarafından ölçülen enerji değerleri 1'e normalize edilerek şekil 3.4'de gösterilen eğri elde edilir. Bu tepki, çizgisel olmayan soğurma tepkisi olarak bilinir. İki foton soğurması, serbest taşıyıcı soğurması, ardışık foton soğurması gibi etkiler katkıda bulunabilir.



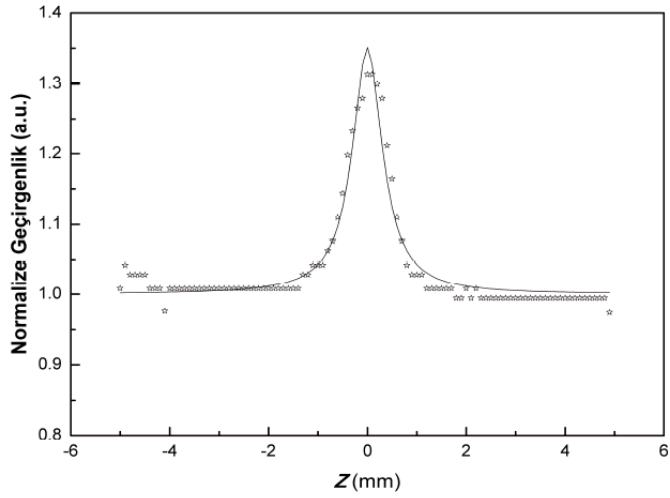
Şekil 3.3 Açık yarık Z-tarama düzeneği

P: Prizma, A: Ayna, ND: ND Filtre, Y: Yarık, M: Mercek, N: Malzeme, D: Dedektör'ü göstermektedir.

İkinci durumda ise; çizgisel bölge geçildikten sonra çizgisel olmayan tepkinin gözleneceği noktaya gelindikten sonra odağa kadar dedektöre gelen enerjide bir artış olur. Odak geçilip çizgisel olmayan tepkinin gözlenemeyeceği noktaya gelene kadar dedektöre gelen enerjide azalma olur ve çizgisel bölgeye geçilir. Burada dedektörden alınan veriler de 1'e normalize edilerek şekil 3.5'deki gibi bir eğri elde edilir. Bu tepkiye de doyurulabilir soğurma denir ve bu tepkiye yukarıda bahsedilen tek foton soğurması, iki foton soğurmasının doyurulması, serbest taşıyıcı soğurması ve ardışık foton soğurmasından kaynaklı soğurmalar katkıda bulunabilir.



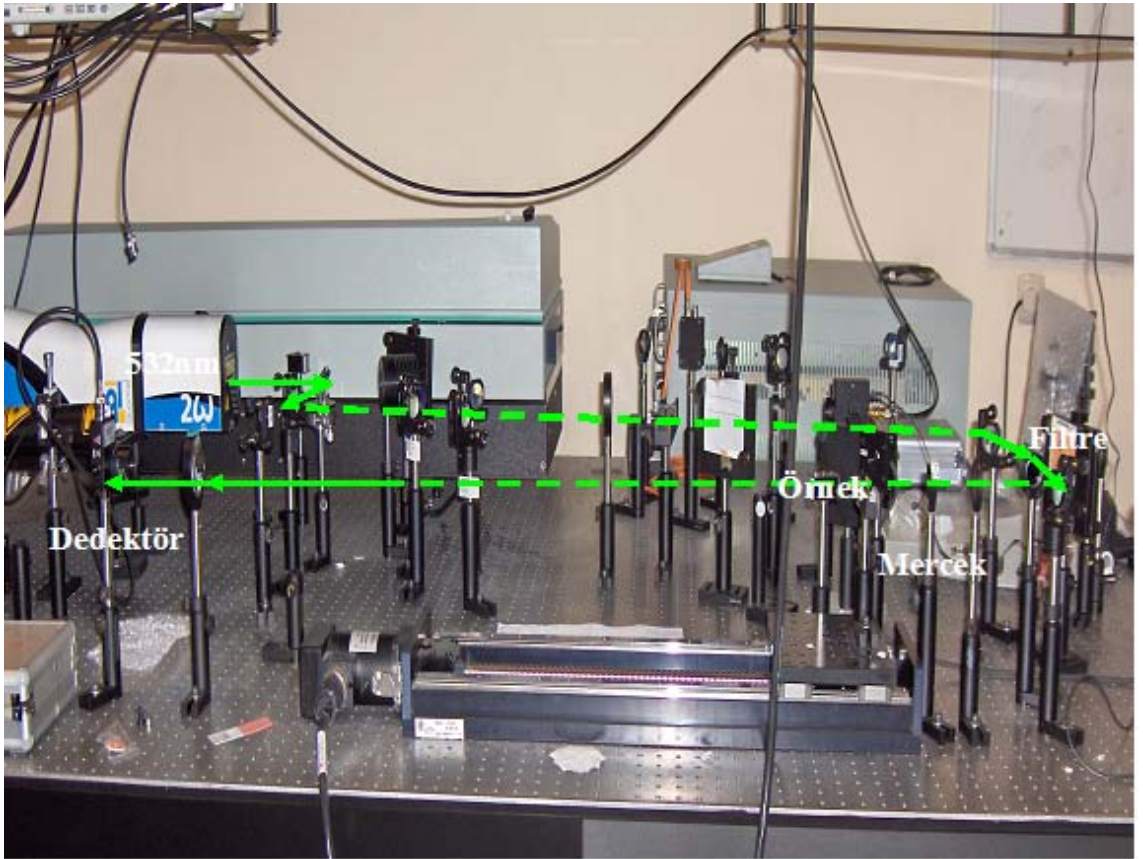
Şekil 3.4 Çizgisel olmayan soğurma eğrisi



Şekil 3.5 Doyurulabilir soğurma eğrisi

### 3.3.2 İncelenen porfirinlerin çizgisel olmayan soğurmalarının belirlenmesi

THPP, THPPZn, THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin çizgisel olmayan soğurmaları literatürde tanımlanan açık yarık Z-tarama deney yöntemiyle (Bahae vd. 1990) belirlendi. Açık yarık Z-tarama deney düzeneği şekil 3.6'da gösterilmektedir. Açık yarık Z-tarama deney düzeneği iki farklı lazer ışık kaynağı ile yapıldı. Bu ışık kaynaklarından birincisi, 65 ps atma süreli, 532 nm dalga boylu ve 10 Hz frekanslı neodmiyum katkılı yitrium-alüminyum garnat (Nd:YAG) lazeridir (Continuum Leopard SV). İkinci ışık kaynağı 4 ns atma süreli, 532 nm dalga boylu ve 10 Hz frekanslı diğer bir Nd: YAG lazeridir (Quantel Brilliant).



Şekil 3.6 Açık yarık Z-tarama deney düzeneği

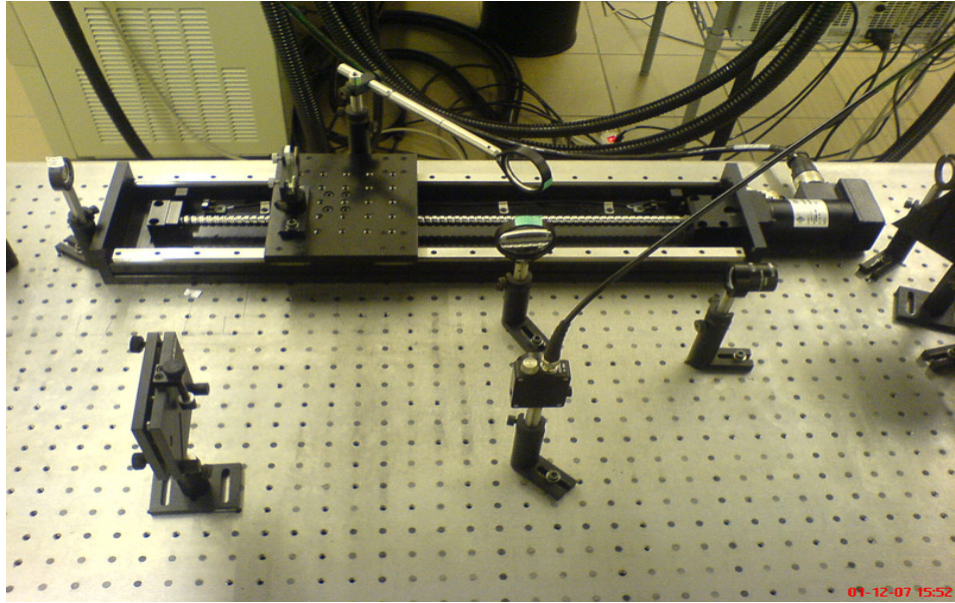
**Prizma:** Gelen ışığın %10'unu yansıtır. Bu sayede hem optik elemanlar hem de incelenecek malzeme yüksek ışık şiddetinden korunmuş olur.

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

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

**Mercek :** 20 cm odak uzaklığına sahip özel yansıtma tabakalı bi-konveks mercektir.

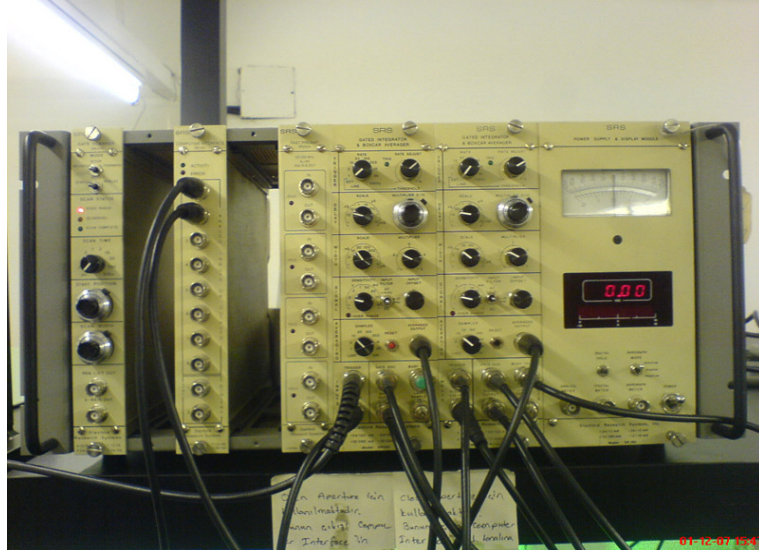
**Motorlu kızak:** Aerotech marka 1µm adım aralığına sahiptir. Üzerine incelenecek örneğin konulmasını ve yatay eksen boyunca hareket etmesini sağlar.



Şekil 3.7 Aerotech motorlu kızak

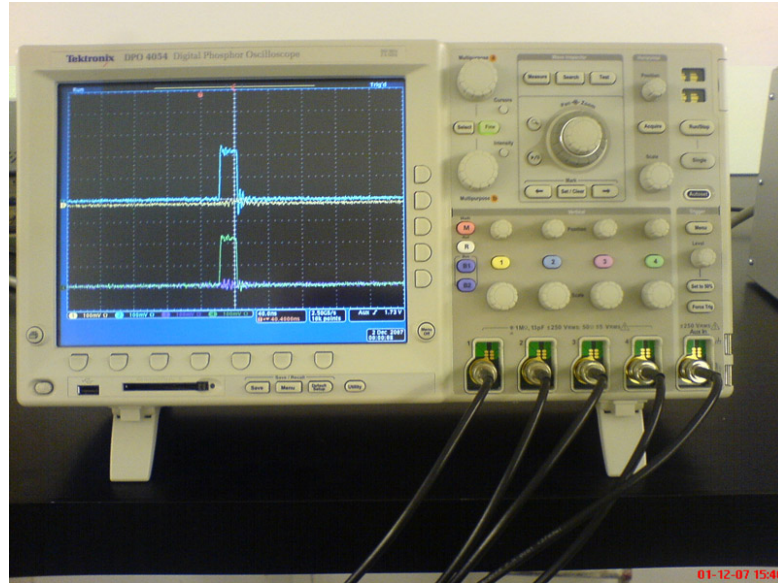
**Dedektör:** DET36A modelindeki silikon dedektörler yüksek tepki süresine sahip olup üzerine düşen fotonları algılayarak elektriksel bilgiyi analog olarak tümleyici devre içeren sisteme (boxcar) gönderir.

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



Şekil 3.8 Stanford Research boxcar

**Osiloskop:** Tektronix marka 500 MHz lik osiloskop dedektörlere gelen sinyali gzlelemede kullanılır. Bu sayede dedektörün doyuma gidip gitmediği yada sinyalin boxcarın oluşturduğu kapı sinyali ile aynı fazda olup olmadığı görülebilir.



Şekil 3.9 Tektronix osiloskop

THPP ve THPPZn porfirinlerin çizgisel olmayan soğurma davranışları hem pikosaniye hem de nanosaniye lazer sistemleri kullanılarak incelendi. Açık yarık Z-tarama deneylerinde odaklama merceği olarak, 20 cm odak uzaklıklı ince kenarlı mercek kullanıldı. Pikosaniye lazer ışık kaynağı ile yapılan açık yarık Z-tarama deneyleri  $I_0=1.0 \times 10^{13}$  W/m<sup>2</sup> ile  $I_0=1.9 \times 10^{13}$  W/m<sup>2</sup> odak şiddetleri aralığında farklı şiddetlerde yapıldı. Nanosaniye lazer ışık kaynağı ile yapılan açık yarık Z-tarama deneyleri de  $I_0=9.4 \times 10^{10}$  W/m<sup>2</sup> ile  $I_0=3.5 \times 10^{12}$  W/m<sup>2</sup> odak şiddetleri aralığında farklı şiddetlerde yapıldı.

THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin çizgisel olmayan soğurma davranışlarını belirlemek için de pikosaniye ve nanosaniye lazer ışık kaynakları kullanıldı. Açık yarık Z-tarama deneylerinde odaklama merceği olarak, 20 cm odak uzaklıklı ince kenarlı mercek kullanıldı. Pikosaniye lazer ışık kaynağı ile yapılan açık yarık Z-tarama deneyleri  $I_0=1.1 \times 10^{13}$  W/m<sup>2</sup> ile  $I_0=1.5 \times 10^{14}$  W/m<sup>2</sup> odak şiddetleri aralığında farklı şiddetlerde yapıldı. Nanosaniye lazer ışık kaynağı ile yapılan açık yarık Z-tarama deneyleri de  $I_0=5.7 \times 10^{11}$  W/m<sup>2</sup> ile  $I_0=2.8 \times 10^{13}$  W/m<sup>2</sup> odak şiddetleri aralığında farklı şiddetlerde yapıldı.

### **3.4 Ultra Hızlı Spektroskopi (Pompa-Gözlem)**

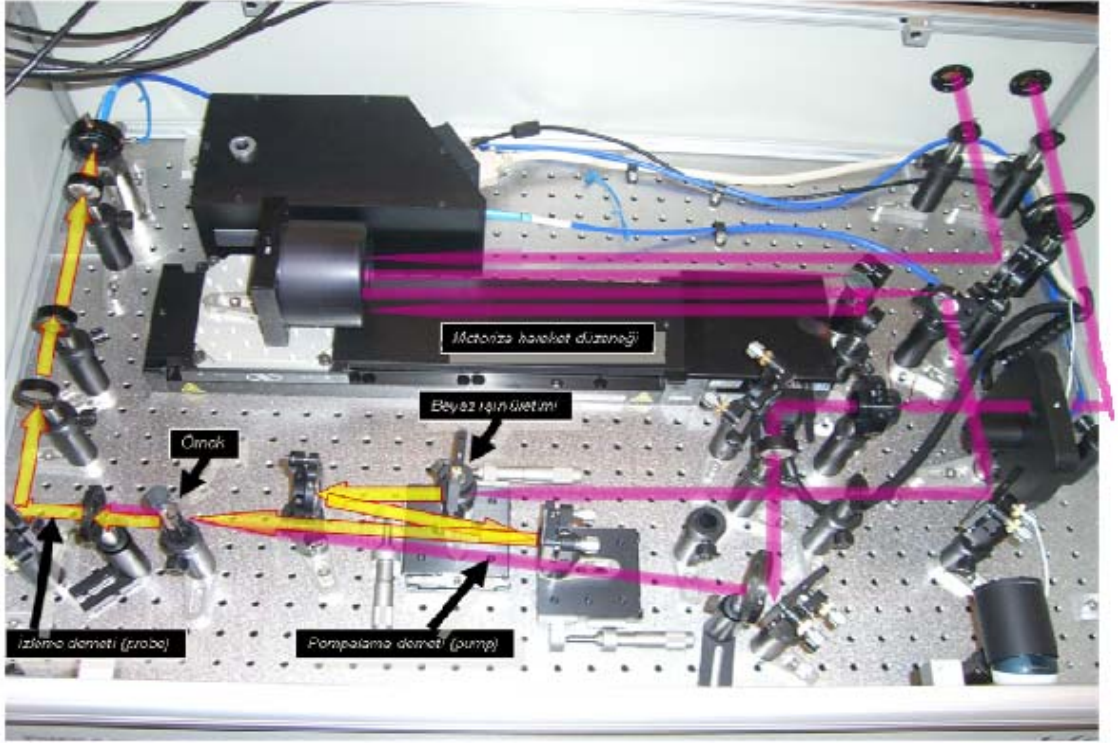
Ultra hızlı spektroskopi tekniği, kısa süreli soğurma spektroskopisinde kullanılır. Bu teknik, malzemelerdeki elektronların uyarılabilecekleri izinli seviyeleri ve elektronların birinci uyarılmış seviyesinde kalma sürelerini belirlemeye yardımcı olur. Beyaz ışıklı ultra hızlı spektroskopi (pompa-gözlem) deney düzeneği şematik olarak şekil 3.10'da gösterilmektedir.

Ultra hızlı spektroskopi tekniği ile incelenen örneklerin elektronları şiddetli ve çok hızlı bir pompa atmasıyla taban seviyesinden birinci uyarılmış seviyeye uyarılırlar. Şiddetce zayıf olan geciktirilmiş diğer ışın (genellikle beyaz ışık kullanılır ve gözlem olarak adlandırılır) elektronlar birinci uyarılmış seviyesine uyarıldıkları anda gönderilerek, pompa ve beyaz ışık atmalarının fiziksel olarak aynı anda, malzeme üzerinde aynı noktaya düşürülür ve birinci uyarılmış seviyesindeki elektronların büyük bir kısmının

daha üst uyarılmış seviyelere çıkmaları sağlanır. Bu olay zamanda sıfır noktası olarak bilinir. Beyaz ışın spektrumundan soğurulan dalgalı boyuları vasıtası ile elektronların uyarılabilecekleri izinli seviye yada seviyeler belirlenebilir. Birinci uyarılmış seviyesine uyarılan elektronların bir kısmı da beyaz ışık atması ile karşılaşmadan taban seviyesine inebilirler. Beyaz ışık atmaları pompa atmalarına göre geciktirilir. Bu durumda beyaz ışık ile karşılaşmadan taban seviyesine inen elektronların sayısında artış olacağından, daha üst uyarılmış seviyelere uyarılabilen elektronların sayısında üstel olarak azalma olur. Beyaz ışık atmalarının geciktirilmesi işlemi birinci uyarılmış seviyesinden daha üst seviyelere elektronlar uyarılamayana kadar, yani tüm elektronlar taban durumuna düşene kadar devam ettirilir. Beyaz ışın spektrumunun bir dalgalı boyunda oluşan soğurmanın zamanla azalışı, üstel düşüş ifadesi ile artırılarak bu dalgalı boyuna karşı gelen seviyenin ömrü, yani elektronların bu seviyede kalma süreleri belirlenir.

OPA'nın (Optik Parametrik Yükselteç) çıkışı 250 – 2800 nm arasında ayarlanabilir bir pompa ışını elde etmek için kullanılır. Beyaz ışık (gözlem) Spitfire'den çıkan 800 nm dalgalı boyundaki ışık safir plaka üzerine gönderilerek üretilir. Pompa ve beyaz ışık atmalarının malzeme üzerinde fiziksel olarak aynı noktadan geçmeleri sağlanır. Malzemenin içinden geçen pompa ışını malzemenin arkasında bir bloklayıcı ile kesilirken, malzemedan geçen beyaz ışık optik spektrometre ile algılanır. Pompa ile beyaz ışık atmaları arasında zamandaki gecikme, üzerine ters yansıtıcı ayna (retroreflector mirror) monte edilmiş adım motorunun hareket ettirilip beyaz ışığın geciktirilmesiyle ayarlanır. Pompa ve beyaz ışık atmalarının malzeme üzerinde aynı anda aynı noktadan geçmelerini sağlamak bu deneyin önemli bir aşamasıdır.





Şekil 3.11 Ultra hızlı pompa-gözlem deney düzeneği

## **4. BULGULAR**

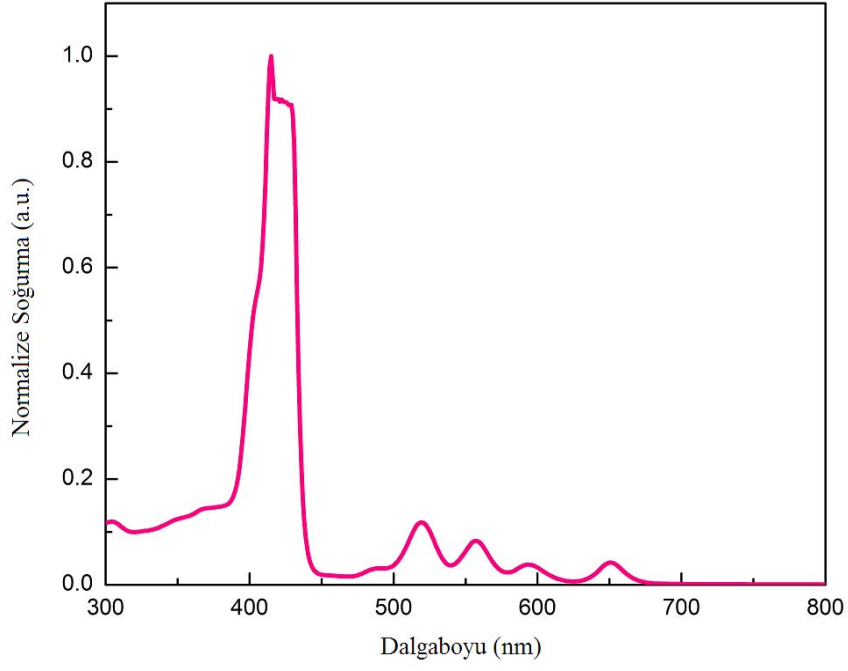
Bu tez kapsamında serbest baz [5,10,15,20-tetrakis(4-hidroksifenil)] (THPP) porfirin ile metal kompleksleri olan; THPPZn, THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin çizgisel olmayan soğurma özellikleri incelendi. Ayrıca bu malzemelerin çizgisel olmayan optik etkilerini açıklayabilmek için, ultra hızlı pompa-gözlem deneyi yardımıyla elektronların uyarılmış durumda kalma süreleri belirlendi.

Bu bölümde malzemelerin çizgisel soğurma spektrumları, açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen çizgisel olmayan soğurma verileri ölçüm sonuçları ve ultra hızlı pompa-gözlem spektroskopi deneyi verileri ve ölçüm sonuçları yer almaktadır.

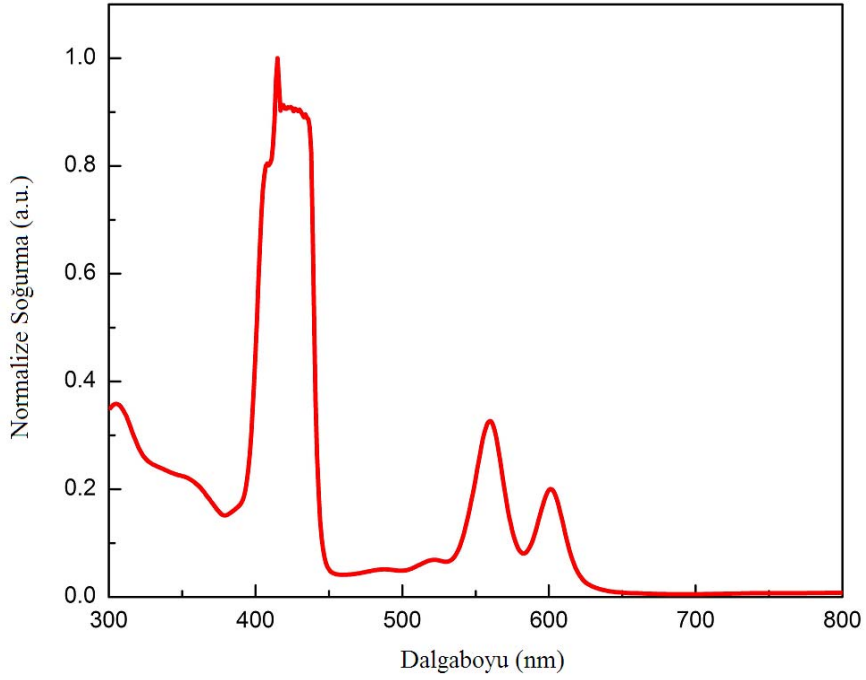
### **4.1 THPP, THPPZn, THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl Porfirinlerin Ölçüm Sonuçları**

#### **4.1.1 THPP, THPPZn, THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin çizgisel soğurma spektrumları**

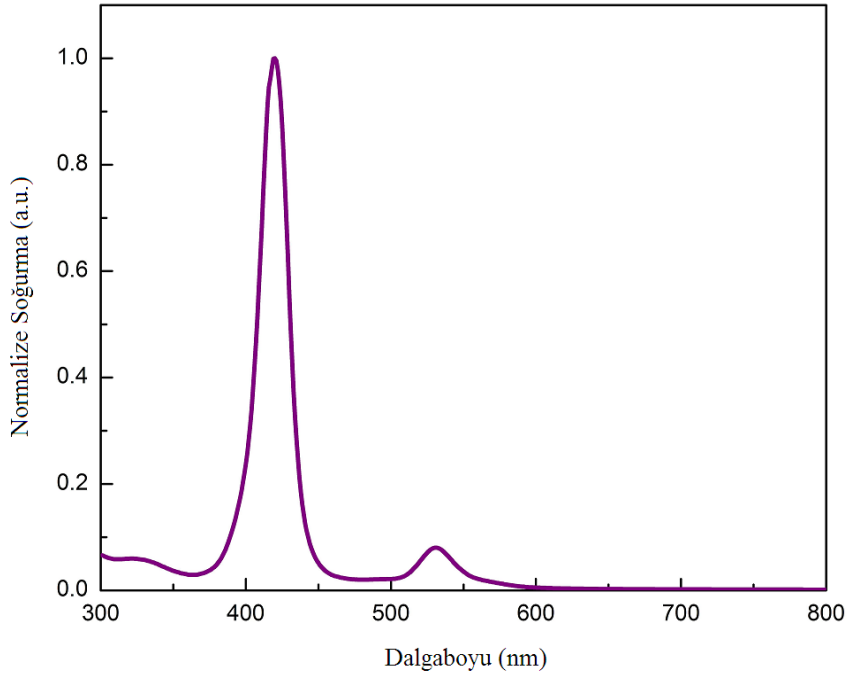
Bu tez kapsamında çalışılan THPP, THPPZn, THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirin çözeltileri, çizgisel soğurmaları eşit olacak şekilde kloroform/etanol karışımı ile hazırlandı. Derişimleri  $10^{-4}$ M mertebesinde olan çözeltilerin Shimadzu UV-1800 spektrometresi ile alınan çizgisel soğurma spektrumları sırasıyla şekil 4.1-4.5'de verilmektedir.



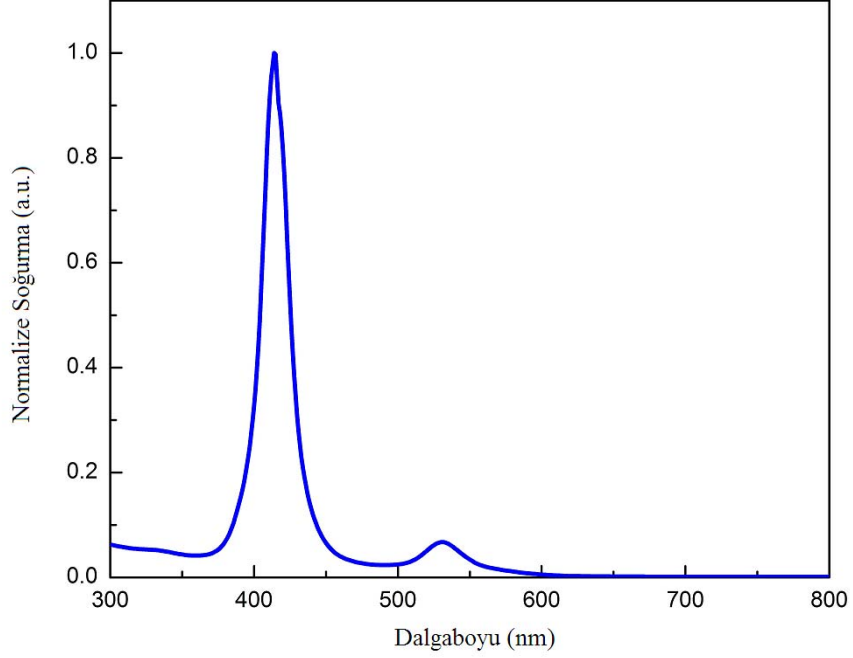
Şekil 4.1 THPP porfirinin çizgisel soğurma spektrumu



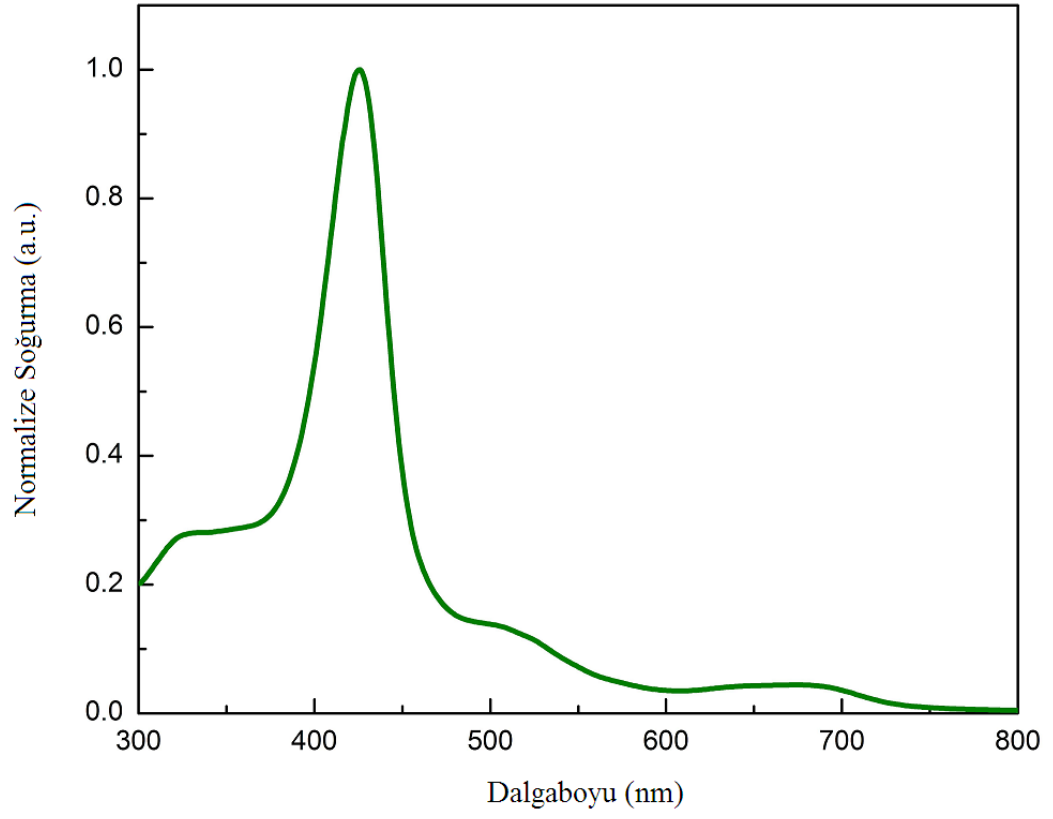
Şekil 4.2 THPPZn porfirinin çizgisel soğurma spektrumu



Şekil 4.3 THPPNi porfirinin çizgisel soğurma spektrumu



Şekil 4.4 THPPCo porfirinin çizgisel soğurma spektrumu

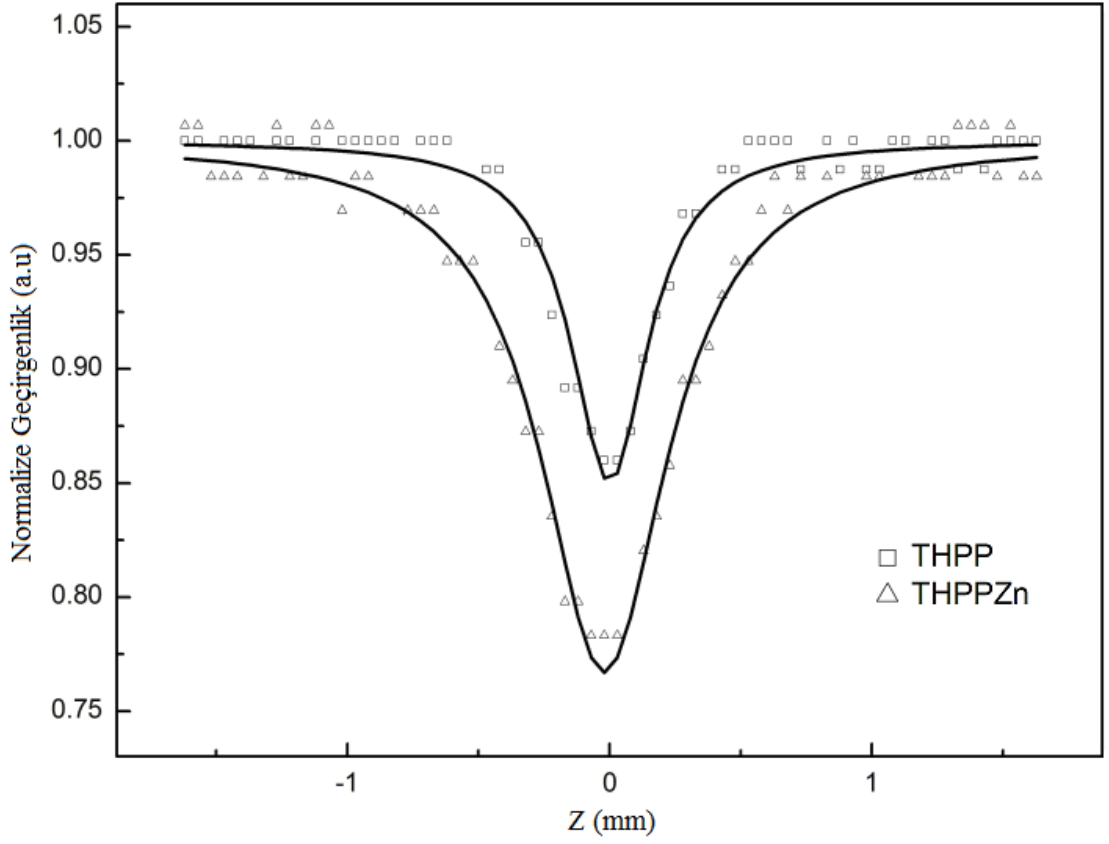


Şekil 4.5 THPPFeCl porfirinin çizgisel soğurma spektrumu

#### 4.1.2 THPP, THPPZn, THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin pikosaniye atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneyi sonuçları

##### 4.1.2.1 THPP ve THPPZn porfirinlerin çizgisel olmayan soğurması

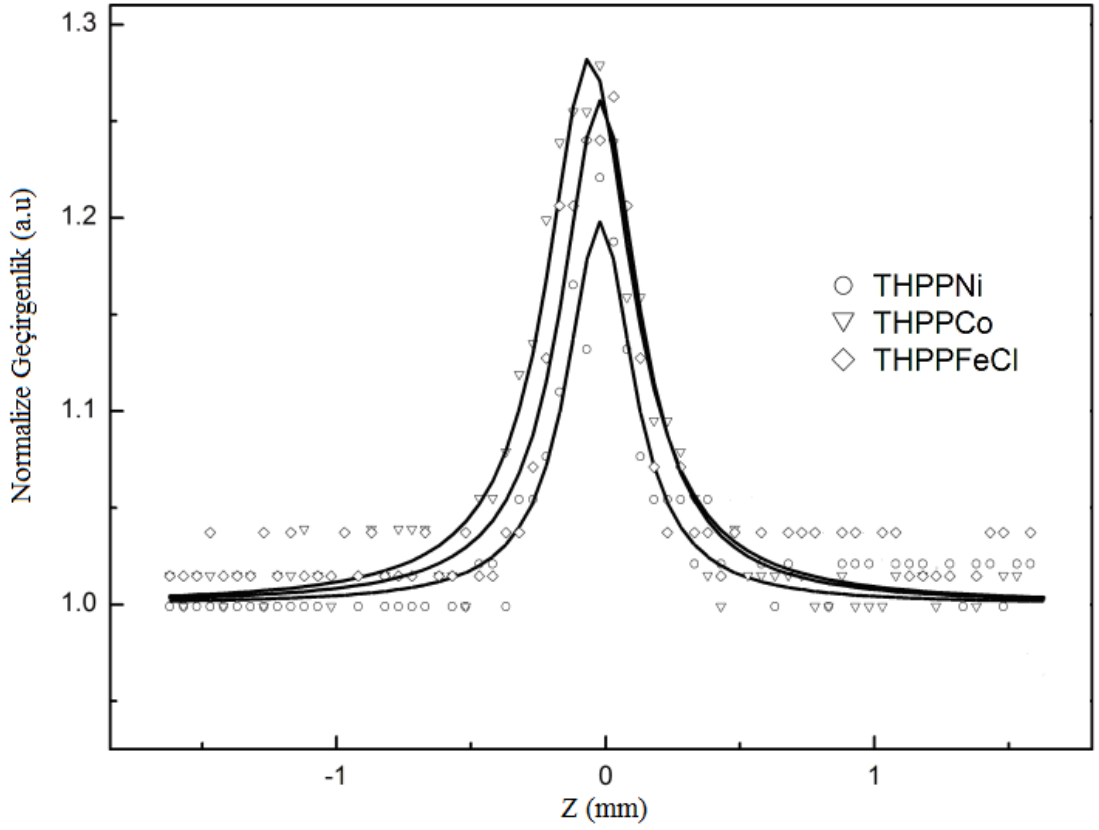
THPP ve THPPZn porfirinlerin, 65 ps atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen çizgisel olmayan soğurma eğrileri şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.6 THPP ve THPPZn porfirinlerin 532 nm dalga boyunda, 65 ps atma süresinde ve  $I_0=1.3 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$  şiddetinde alınan açık yarık Z-tarama eğrileri

#### 4.1.2.2 THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin çizgisel olmayan soğurması

THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin, 65 ps atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen çizgisel olmayan soğurma eğrileri şekil 4.7’de verilmektedir.

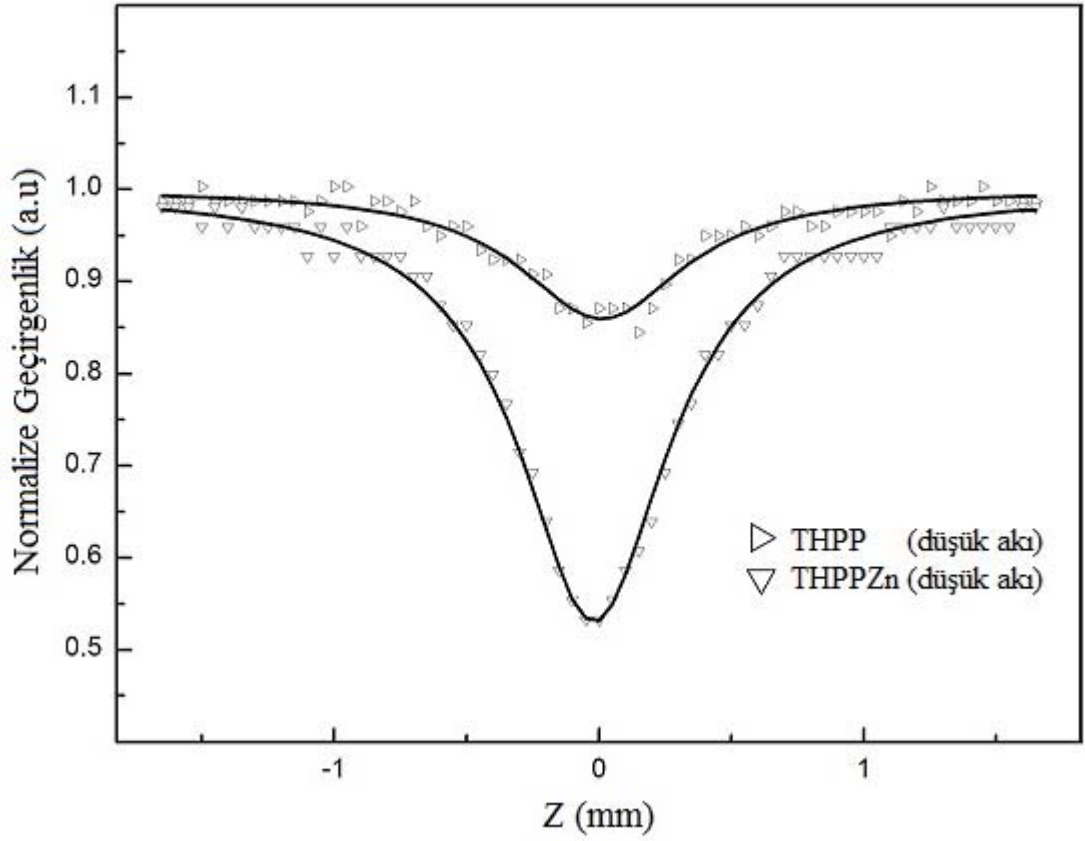


Şekil 4.7 THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin 532 nm dalga boyunda, 65 ps atma süresinde ve  $I_0=12 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$  şiddetinde alınan açık yarık Z-tarama eğrileri

### 4.1.3 THPP, THPPZn, THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin nanosaniye atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneyi sonuçları

#### 4.1.3.1 THPP ve THPPZn porfirinlerin çizgisel olmayan soğurması

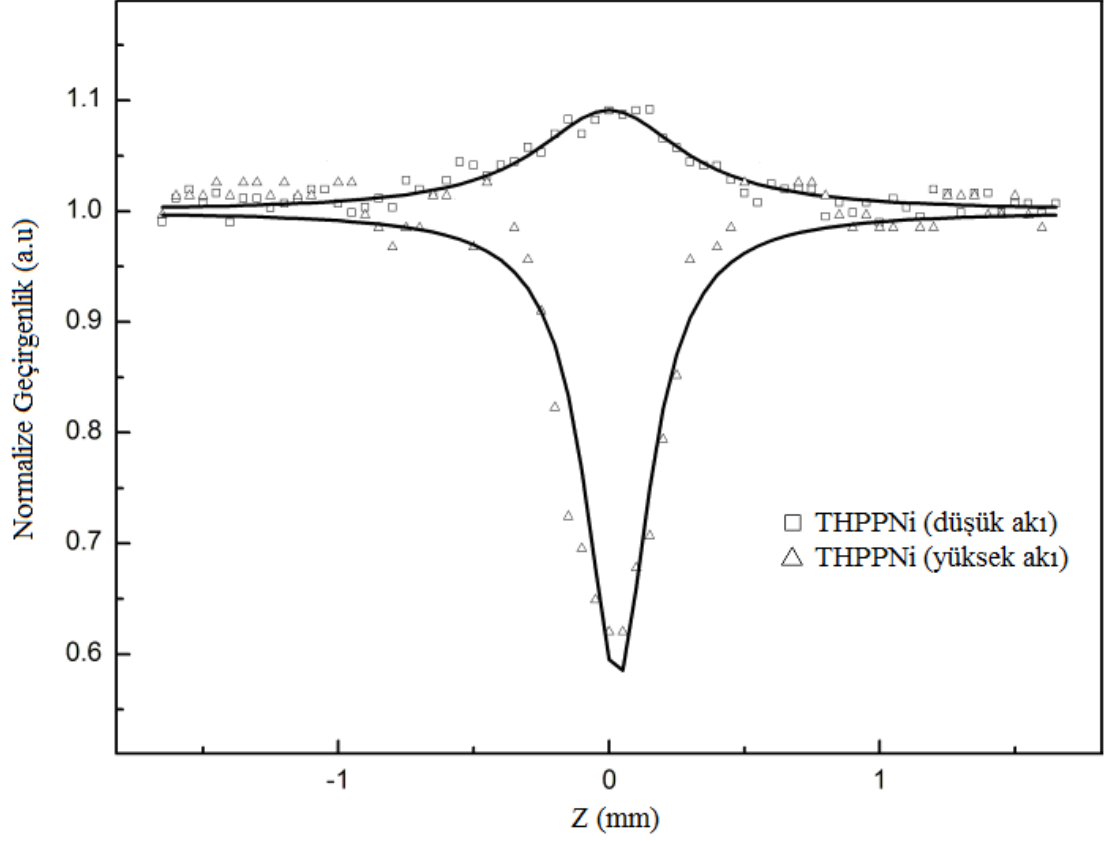
THPP ve THPPZn porfirinlerin, 4 ns atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen çizgisel olmayan soğurma eğrileri şekil 4.8’de verilmiştir.



Şekil 4.8 THPP ve THPPZn porfirinlerin 532 nm dalga boyunda, 4 ns atma süresinde ve  $I_0=0.1 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$  şiddetinde alınan açık yarık Z-tarama eğrileri

#### 4.1.3.2 THPPNi porfirinin çizgisel olmayan soğurması

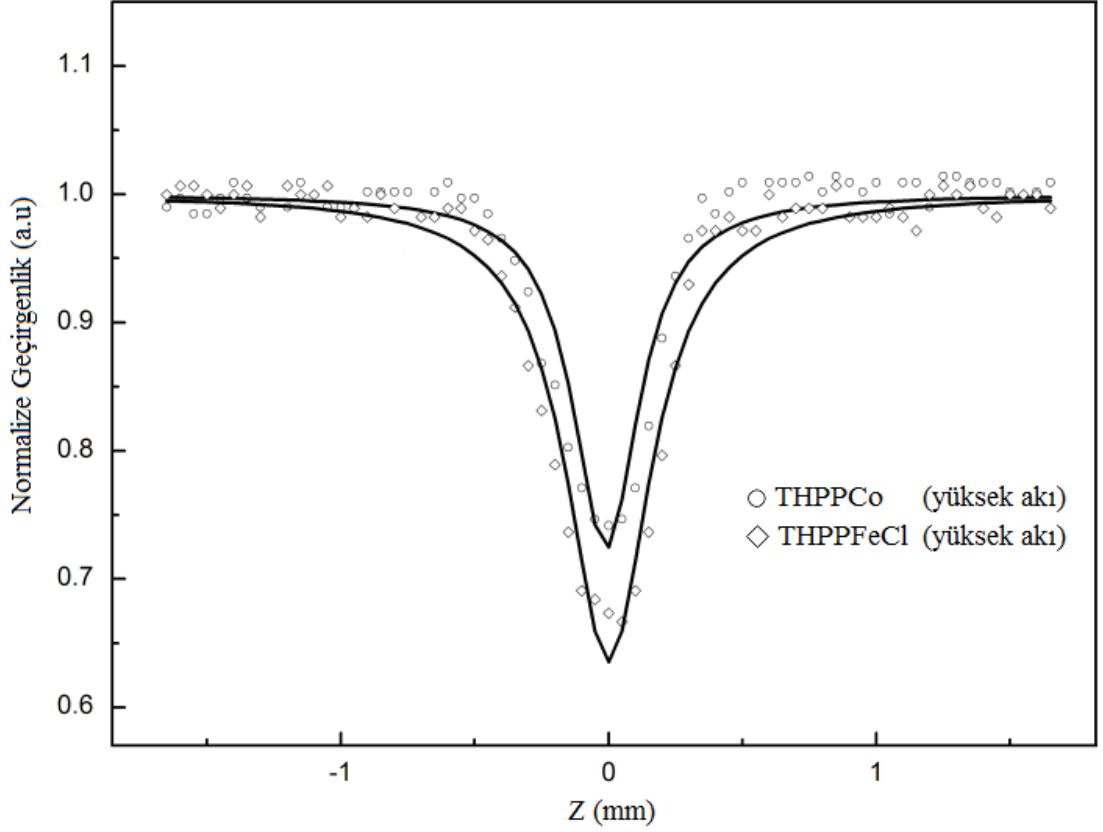
THPPNi porfirinin, 4 ns atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen çizgisel olmayan soğurma eğrileri şekil 4.9'de verilmektedir.



Şekil 4.9 THPPNi porfirinin 532 nm dalga boyunda, 4 ns atma süresinde ve  $I_0=0.1 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$  (□) ve  $I_0=0.6 \times 10^{13} \text{ W/m}^2$  (△) şiddetlerinde alınan açık yarık Z-tarama eğrileri

#### 4.1.3.3 THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin çizgisel olmayan soğurması

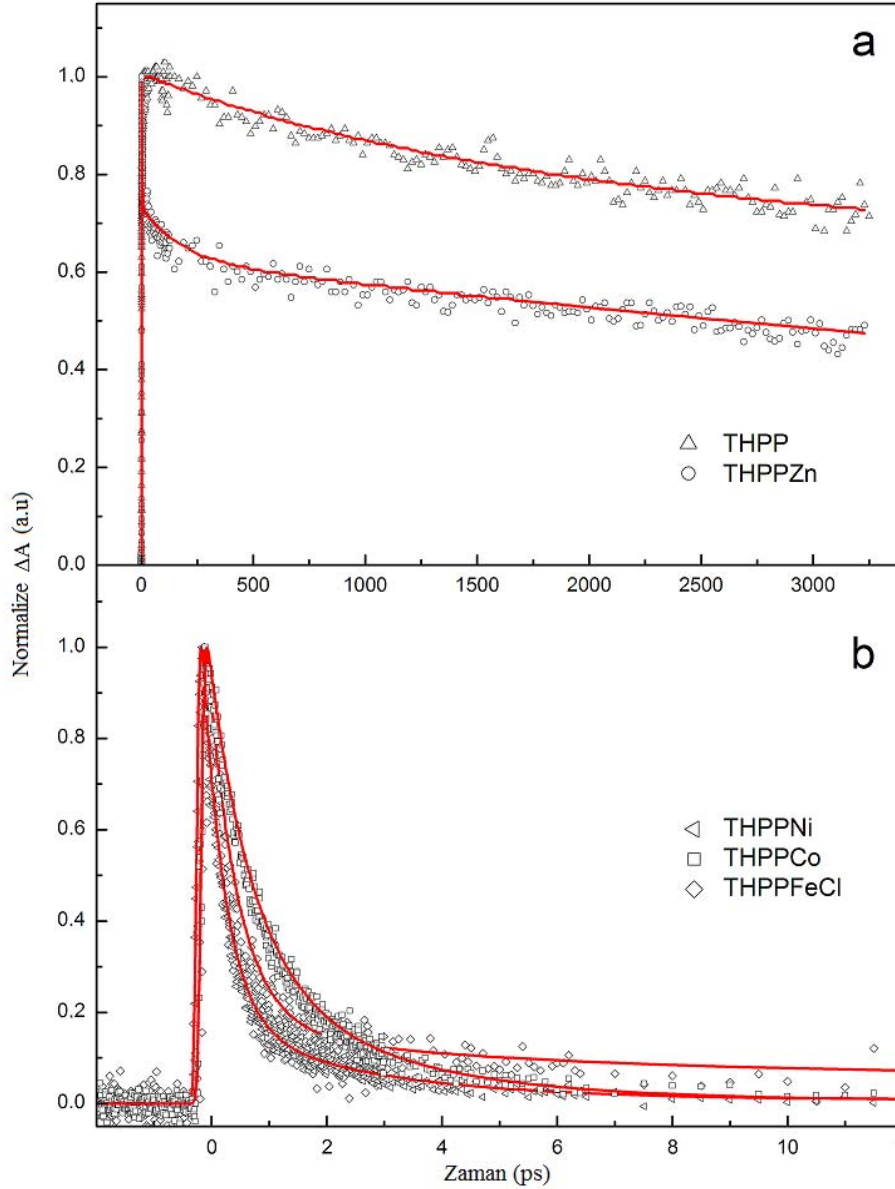
THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin, 4 ns atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen çizgisel olmayan soğurma eğrileri şekil 4.10'da verilmektedir.



Şekil 4.10 THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin 532 nm dalga boyunda, 4 ns atma süresinde ve  $I_0=0.6 \times 10^{13}$  W/m<sup>2</sup> şiddetinde alınan açık yarık Z-tarama eğrileri

#### 4.1.4 THPP, THPPZn, THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin femtosaniye atmalarla yapılan ultra hızlı pompa-gözlem deneyi sonuçları

THPP, THPPZn porfirinler ile THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin tekrarlama hızı 1 kHz, 100 fs atmalı, 532 nm dalga boyunda pompa ve beyaz gözlem ışığıyla (WLC) yapılan zamana bağlı ultra hızlı pompa-gözlem deneyleri sonucu elde edilen çizgisel olmayan soğurma eğrileri sırasıyla şekil 4.11.a, b'de verilmektedir.



Şekil 4.11 THPP, THPPZn, THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin ultra hızlı pompa-gözlem deneyleri sonucu elde edilen çizgisel olmayan soğurma eğrileri

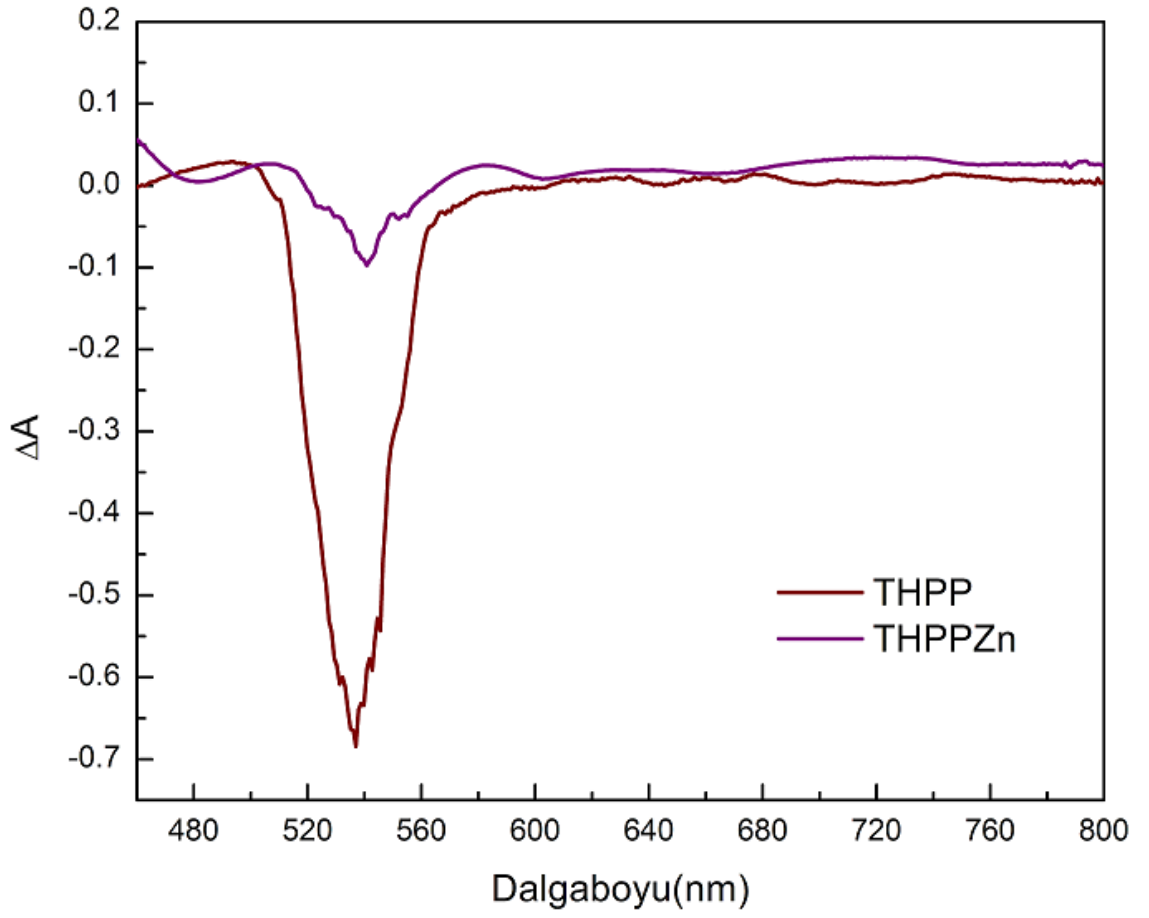
THPP, THPPZn, THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin femtosaniye atmalarla yapılan ultra hızlı pompa-gözlem deneyleri sonucunda elde edilen çizgisel olmayan soğurmanın zamana göre değişim eğrileri (şekil 4.11), 620 nm dalgaboyunda, 3 parametrelili eksponansiyel düşüşe göre arıtıldı ( $y = A_1e^{-t/t_1} + A_2e^{-t/t_2} + A_3e^{-t/t_3}$ ). Bu arıtma işlemi sonucunda elektronların uyarılmış durumda kalma sürelerini veren  $t_1$ ,  $t_2$  ve  $t_3$  parametreleri elde edildi. Bu değerler çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1 THPP, THPPZn, THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin femtosaniye atmalarla yapılan ultra hızlı pompa-gözlem deneyleri sonucu elde edilen elektronların uyarılmış seviyelerde kalma süreleri

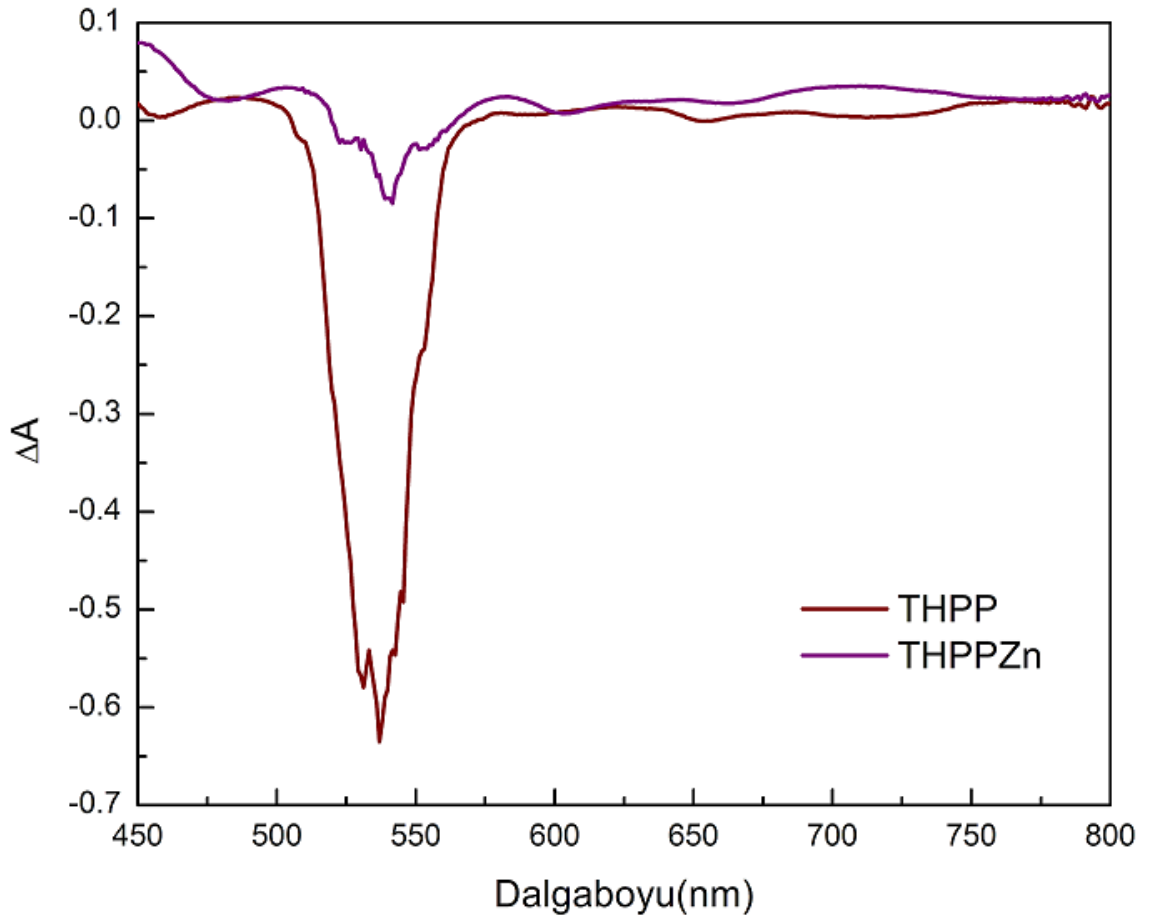
<b>Malzemeler</b>	<b><math>t_1</math> (ps)</b>	<b><math>t_2</math> (ps)</b>	<b><math>t_3</math> (ns)</b>
<b>THPP</b>	2.556	1404.0	28.00
<b>THPPZn</b>	2.139	175.6	12.00
<b>THPPNi</b>	0.518	5.235	0.13
<b>THPPCo</b>	0.393	2.641	0.08
<b>THPPFeCl</b>	0.746	2.571	0.08

THPP ve THPPZn porfirinlerin femtosaniye atmalarla yapılan ultra hızlı pompa-gözlem deneyleri sonucunda elde edilen sıfır zamanından 1.8 ps sonraki ve sıfır zamanından 2.3 ps sonraki dalgaboyuna bağlı çizgisel olmayan soğurma eğrileri sırasıyla şekil 4.12 ve 4.13’de verilmiştir.

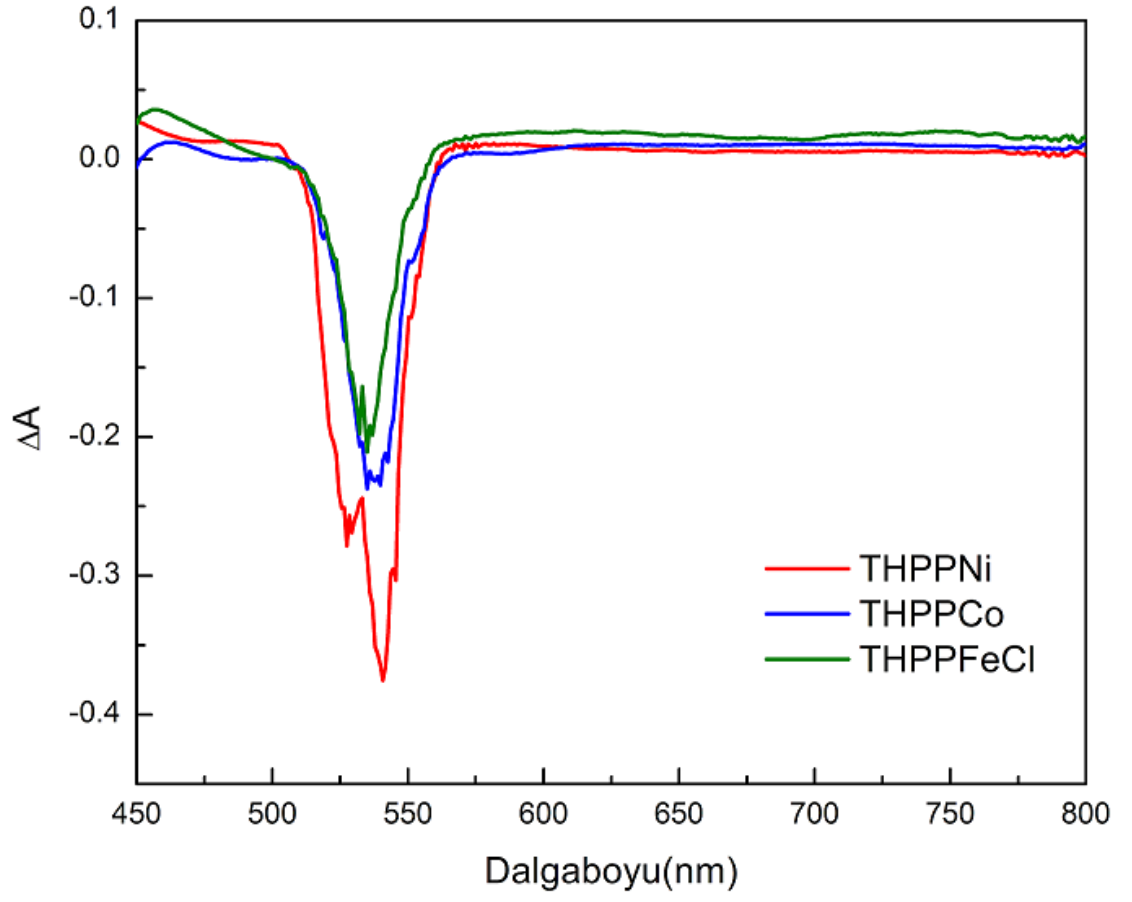
THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin femtosaniye atmalarla yapılan ultra hızlı pompa-gözlem deneyleri sonucunda elde edilen sıfır zamanından 2 ps sonraki dalgaboyuna bağlı çizgisel olmayan soğurma eğrileri şekil 4.14’de verilmiştir.



Şekil 4.12 THPP ve THPPZn porfirinlerin sıfır zamanından 1.8 ps sonraki dalgaboyuna bağlı çizgisel olmayan soğurmaları



Şekil 4.13 THPP ve THPPZn porfirinlerin sıfır zamanından 2.3 ps sonraki dalgaboyuna bağlı çizgisel olmayan soğurmaları



Şekil 4.14 THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin sıfır zamanından 2 ps sonraki dalgaboyuna bağlı çizgisel olmayan soğurmaları

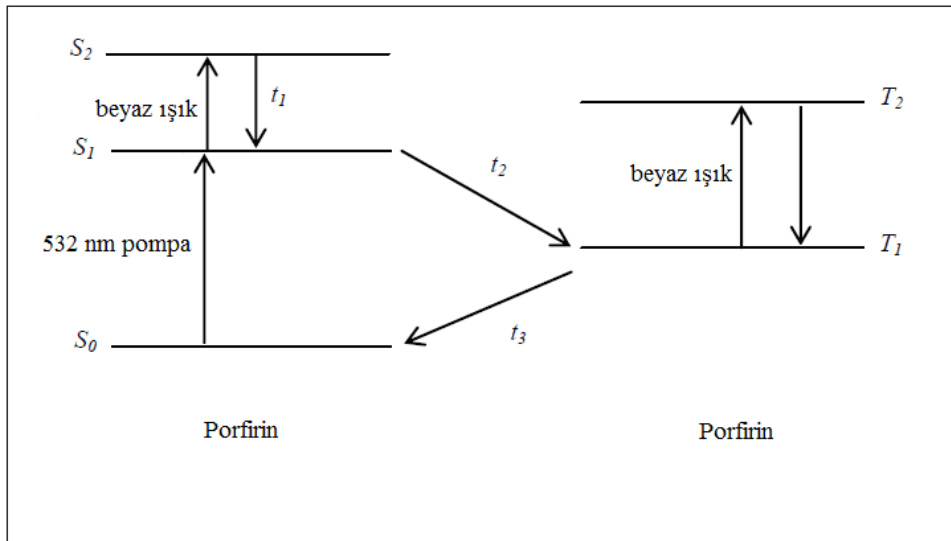
## 5. TARTIŞMA VE SONUÇ

### 5.1 THPP, THPPZn, THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl Porfirinler

#### 5.1.1 THPP ve THPPZn porfirinlerin çizgisel olmayan soğurma davranışları

THPP porfirin şekil 4.1’de görüldüğü gibi 418 nm dalga boyunda yüksek enerjili bir Soret (B) soğurma bandına, 520, 557, 594 ve 651 nm dalga boylarında ise daha düşük enerjili 4 tane Q soğurma bandlarına sahiptir. Soret band,  $S_0$  taban durumundan ikinci uyarılmış singlet durum olan  $S_2$  geçişini, Q bandları ise  $S_0$  taban durumundan en düşük uyarılmış singlet durum olan  $S_1$  geçişini temsil eder.

THPP porfirinin 532 nm dalga boyunda, 65 ps ve 4 ns atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen ölçüm sonuçları sırasıyla şekil 4.6 ve şekil 4.8’de verilmektedir. Her iki deney sonucunda da THPP porfirin çizgisel olmayan soğurma davranışı göstermektedir. Çizgisel olmayan soğurma davranışını açıklamak için yapılan ultra hızlı pompa-gözlem deneyleri ile elektronların uyarılmış seviyede kalma süreleri belirlenmiştir (Çizelge 4.1). THPP ve THPPZn porfirinlerin çizgisel olmayan soğurma davranışları şekil 5.1’de gösterilen 5 düzeyli bir modelle açıklanabilir.



Şekil 5.1 THPP ve THPPZn porfirinlerin enerji düzey diyagramları

Bu modelde  $t_1$  süresi  $S_2 \rightarrow S_1$  geçişini,  $t_2$  süresi sistemler arası geçişi (ISC) ve  $t_3$  süresi  $T_1 \rightarrow S_0$  geçişini tanımlar.

Çizelge 4.1 incelendiğinde, sistemler arası geçiş süresi yaklaşık olarak 1.4 ns bulunmuştur. 65 ps atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinde, atma süresi sistemler arası geçiş süresi olan 1.4 ns değerinden kısa olduğu için çizgisel olmayan soğurmalar singlet seviyeler arasında olmaktadır.

4 ns atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinde ise, sistemler arası geçiş süresi olan 1.4 ns değeri atma süresi olan 4 ns'den kısa olduğu için singlet seviyeden triplet seviyeye yük geçişi olur. Çizelge 4.1'de verilen  $T_1 \rightarrow S_0$  süresini tanımlayan  $t_3$  değeri ise 28 ns'dir. Yani 4 ns olan atma süresinden uzundur. Dolayısıyla triplet seviyelerde soğurma yapacak kadar bir zamana sahiptir. Bu durumda çizgisel olmayan soğurmalar, singlet seviyelerin yanında triplet seviyeler arasında da olmaktadır.

THPPZn porfirinin 532 nm dalga boyunda, pikosaniye ve nanosaniye atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen ölçüm sonuçları sırasıyla şekil 4.6 ve şekil 4.8'de verilmektedir. Her iki deney sonucunda da THPPZn porfirin, THPP porfirin gibi çizgisel olmayan soğurma davranışı göstermektedir.  $Zn^{+2}$  metal iyonu dolu kabuk yani  $d^{10}$  elektron konfigürasyonuna sahip olduğundan porfirin halkasının  $\pi$  orbitallerinden metal iyonunun  $d$  orbitallerine yük geçişi sözkonusu değildir. Yani soğurmalar THPP'de olduğu gibi porfirin halkasındaki  $\pi$  orbitalleri arasında gerçekleşmektedir. Dolayısıyla, buradaki çizgisel olmayan soğurma davranışı da şekil 5.1 ile açıklanabilir.

Çizelge 4.1 incelendiğinde, THPPZn için sistemler arası geçiş süresi yaklaşık olarak 0.2 ns bulunmuştur. 65 ps atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinde atma süresi bu değerden kısa olduğu için triplet seviyelere geçecek vakiti bulamamaktadır. Dolayısıyla, çizgisel olmayan soğurmalar singlet seviyelerde olmaktadır.

4 ns atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinde ise, 0.2 ns olan sistemler arası geçiş süresi 4 ns'den kısa olduğu için singlet seviyeden triplet seviyeye yük geçişi olur.

Çizelge 4.1’de verilen  $T_1 \rightarrow S_0$  süresini tanımlayan  $t_3$  değeri ise 12 ns’dir. Yani 4 ns olan atma süresinden uzundur. Dolayısıyla triplet seviyelerde soğurma yapacak kadar bir zamana sahiptir. Bu durumda çizgisel olmayan soğurmalar, porfirin halkasındaki singlet seviyelerin yanında yine porfirin halkasındaki triplet seviyeler arasında da olmaktadır.

### 5.1.2 THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin çizgisel olmayan soğurma davranışları

Pikosaniye ve nanosaniye atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinde THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin çizgisel olmayan soğurma davranışları THPP ve THPPZn porfirinlerinkinden farklı etkiler göstermektedir.

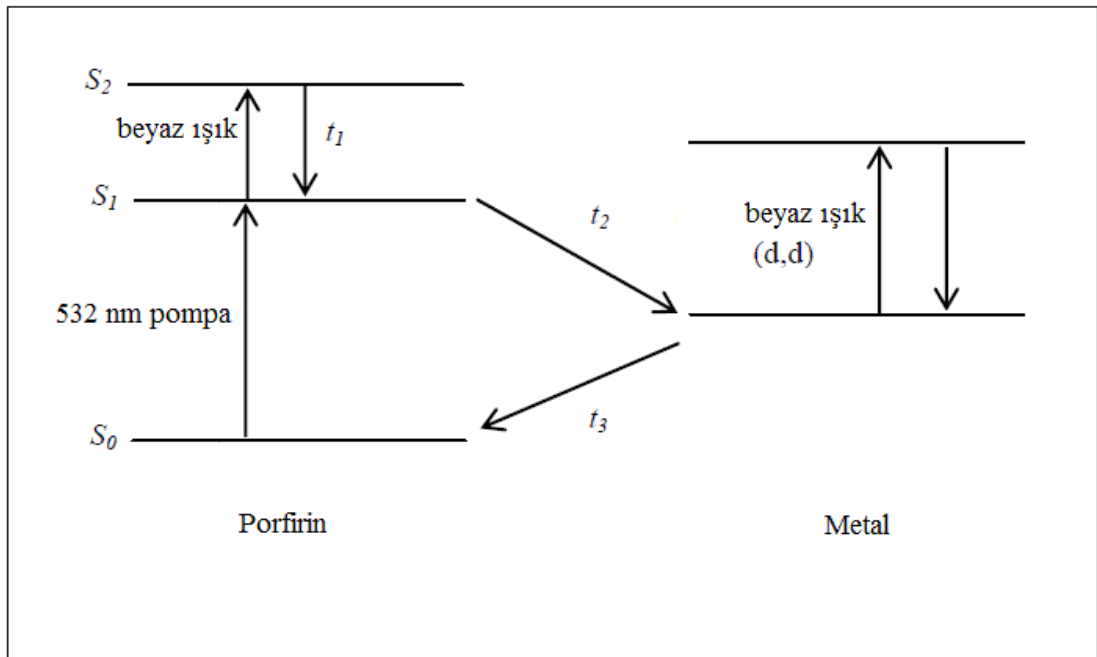
THPPNi porfirinin 532 nm dalga boyunda, pikosaniye ve nanosaniye atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen ölçüm sonuçları sırasıyla şekil 4.7 ve şekil 4.9’de verilmektedir.

65 ps atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneyinde THPPNi porfirin doyurulabilir soğurma etkisi göstermiştir.  $Ni^{+2}$  metal iyonu dolu olmayan  $d^8$  elektron konfigürasyonuna sahiptir. Bu durumda porfirin halkasındaki  $\pi$  orbitalleri ile metalin  $d$  orbitalleri arasında bir etkileşim söz konusudur. Yapılan ultra hızlı pompa-gözlem deneyi sonucunda porfirin halkasının singlet seviyesinden metalin  $d$  orbitallerine geçişin çok hızlı olduğu bulunmuştur. Bu durum şekil 5.2 ile açıklanabilir.

Bu modelde  $t_1$  süresi  $S_2 \rightarrow S_1$  geçişini,  $t_2$  süresi  $S_1 \rightarrow d$  geçişini ve  $t_3$  süresi  $d \rightarrow S_0$  geçişini tanımlar.

Çizelge 4.1 incelendiğinde  $t_2$  süresi ile tanımlanan porfirinin singlet seviyesinden metalin  $d$  orbitaline geçiş süresinin yaklaşık 5 ps olduğu görülür. Bu değer 65 ps atma süresinden kısa olduğu için, çok hızlı bir şekilde porfirin halkasının  $\pi$  orbitallerinden  $d$  orbitallerine yük geçişi olur.  $d$  orbitallerinde kalma süresi  $t_3$  (0.13 ns) ise atma süresinden uzun bulunmuştur. Dolayısıyla  $d$  orbitallerinde doyurulabilir soğurma etkisi gözlenir.

4 ns atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneyinde THPPNi düşük akı değerlerinde doyurulabilir soğurma etkisi gösterirken, yüksek akı değerlerinde çizgisel olmayan soğurma etkisi göstermektedir.  $\text{Ni}^{+2}$  açık kabuk diyamanyetik metal iyonu olarak tanımlanır. Bilindiği gibi spin-yörünge etkileşimi  $d$  orbitali seviyesinin ömür süresini azaltır. Dolayısıyla, çizgisel olmayan soğurma etkisini de azaltır. Bu durum düşük akı değerlerindeki doyurulabilir soğurmayı açıklar. Yüksek akı değerlerinde gözlenen çizgisel olmayan soğurma ise singlet seviyeler arasında olan uyarılmış durum soğurmasıdır.



Şekil 5.2 THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin enerji düzey diyagramları

THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin 532 nm dalga boyunda, pikosaniye ve nanosaniye atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinden elde edilen ölçüm sonuçları sırasıyla şekil 4.7 ve şekil 4.10'da verilmektedir.

65 ps atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinde THPPCo ve THPPFeCl porfirinlerin doyurulabilir soğurma etkisi gösterdiği bulunmuştur.  $\text{Co}^{+2}$  metal iyonu  $d^7$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  metal iyonu  $d^6$  elektron konfigürasyonuna sahiptir. Yani THPPNi gibi dolu olmayan  $d$  orbitallerine sahiplerdir. Bu durumda porfirin halkasındaki  $\pi$  orbitalleri ile metallerin  $d$  orbitalleri arasında bir etkileşim söz konusudur. THPPCo ve THPPFeCl

porfirinlerin ultra hızlı pompa-gözlem deneyleri sonucunda, porfirin halkasının  $\pi$  orbitallerinden metallerin  $d$  orbitallerine geçişin çok hızlı olduğu bulunmuştur. Bu porfirinler için elektronların uyarılmış durum mekanizmaları da şekil 5.2 ile açıklanabilir.

Çizelge 4.1 incelendiğinde  $t_2$  süresi ile tanımlanan porfirinin singlet seviyesinden metalin  $d$  orbitaline geçiş süresinin her iki porfirin için de yaklaşık 3 ps olduğu bulunmuştur. Bu değer 65 ps atma süresinden kısa olduğu için çok hızlı bir şekilde porfirin halkasının  $\pi$  orbitallerinden metalin  $d$  orbitallerine yük geçişi olur.  $d$  orbitallerinde kalma süresi  $t_3$  (0.08 ns) ise yine her iki porfirin için de atma süresinden uzun bulunmuştur. Dolayısıyla metalin  $d$  orbitallerindeki nüfuslanma doyurulabilir soğurma etkisini ortaya çıkarmaktadır.

4 ns atmalarla yapılan açık yarık Z-tarama deneylerinde THPPCo ve THPPFeCl porfirinler düşük akı değerlerinde hiçbir çizgisel olmayan optik etki göstermemektedir. Düşük akı değerlerinde doyurulabilir soğurma ve çizgisel olmayan soğurma (uyarılmış durum soğurması ve/veya çoklu soğurmalar) etkilerinin birbirini yok ettiği düşünülmektedir. Yüksek akı değerlerinde ise THPPCo ve THPPFeCl porfirinler çizgisel olmayan soğurma etkisi göstermektedirler. Bu durum metal iyonlarının dolu olmayan  $d$  orbitalleri arasındaki geçişlerle ilgilidir (Humphrey vd. 2008).

Porfirinlerdeki çizgisel olmayan soğurma davranışlarının, porfirin halkasının merkezindeki metal iyonuna ve atma süresine bağlı olduğunu, ultra hızlı pompa-gözlem deneylerinden bulunan uyarılmış durumdaki ömür süreleri açıkça ortaya koymaktadır. Serbest baz (THPP) ve dolu  $d$  orbitallerine sahip (THPPZn) porfirinlerin uyarılmış durumda kalma sürelerinin dolu olmayan  $d$  orbitallerine sahip (THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl) porfirinlerin uyarılmış durumda kalma sürelerine göre uzun olduğu bulunmuştur. Çizelge 4.1 incelendiğinde bu sürelerin nanosaniyeler mertebesinde (THPP ve THPPZn) pikosaniyeler mertebesine (THPPNi, THPPCo ve THPPFeCl) düştüğü görülmektedir. Literatürdeki çalışmalar bu sonuçları desteklemektedir (Yu vd. 1998, Yu vd. 2002, Sazanovich vd. 2003).

## KAYNAKLAR

- Adler, A. D., Longo, F. D., Finarelli, J. D., Goldmacher, J., Assour, J. and Korsakoff, L. 1967. *J. Org. Chem.* 32, 476.
- Adler, A. D., Longo, F. R., Kampas, F. and Kim, J. 1970. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 2443.
- Ashwell, G. J. and Bloor, D. 1993. *Organic Materials for Nonlinear Optics III*. Royal Society of Chemistry, London, UK.
- Bahae, M. S., Said, A. A., Wei, T. H., Hagan, D. J. and Stryland, E. W. V. 1990. Sensitive Measurement of Optical Nonlinearities Using a Single Beam. *IEEE J. Quantum Electron.* 26, 760-769.
- Bao, Z. and Yu, L., 1995. Recent Progress in The Synthesis and Applications of Porphyrin Containing Polymers as Electronic and Photonic Materials. *Trends Polym. Sci.* 3, 159.
- Bezerra, A. G., Borissevitch, I. E., De Araujo, R. E., Gomes, A. S. L. and De Araujo, C. B. 2000. Investigation of Picosecond Optical Nonlinearity in Porphyrin Metal Complexes Derivatives. *Chem. Phys. Lett.* 318, 511-516.
- Blau, W., Byrne, H., Dennis, W. M. and Kelly, J. M. 1985. Reverse Saturable Absorption in Tetraphenylporphyrins. *Opt. Commun.* 56, 25-29.
- Bloembergen, N. 1996. *Nonlinear Optics*. World Scientific, London, UK.
- Boilot, J. P., Chaput, F., Biteau, J., Veret-Lemarinier, A. V., Galaup, J. P., Riehl, D. and Levy, Y. 1995. Gels Hybrides "Organiques-Inorganiques". *Elaboration et Applications en Optique. Ann Phys.* 20, 727.
- Borissevitch, I. E., Bezerra, A. G., Gomes, A. S. L., De Araujo, R. E., De Araujo, C. B., Oliveira, K. M. T. and Trsic, M. 2001. Z-scan Studies and Quantum Chemical Calculations of Meso-Tetrakis(P-sulfonatophenyl)porphyrin and Meso-Tetrakis(4-N-methyl-pyridiniumyl) Porphyrin and Their Fe(III) and Mn(III) Complexes. *J. Porphyrins Phthalocyan.* 5, 51.
- Boyd, R. W. 2003. *Nonlinear Optics*. Academic Press.
- Brinas, R. P., Troxler, T., Hochstrasser, R. M. and Vinogradov, S. A. 2005. Phosphorescent Oxygen Sensor with Dendritic Protection and Two-Photon Absorbing Antenna. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 11851-11862.

- Calvete, M., Yang, G. Y. and Hanack, M. 2004. Porphyrins and Phthalocyanines as Materials for Optical Limiting. *Synth. Met.* 141, 231-243.
- Chen, P., Tomov, I. V., Dvornikov, A. S., Nakashima, M., Roach, J. F., Alabran, D. M. and Rentzepis, P. M. 1996. Picosecond Kinetics and Reverse Saturable Absorption of Meso-Substituted Tetrabenzoporphyrins. *J. Phys. Chem.* 100, 17507-17512.
- Collini, E., Ferrante, C., Bozio, R., Lodi, A. and Pontorini, G. 2006. Large Third-Order Nonlinear Optical Response of Porphyrin J-aggregates Oriented in Self-Assembled Thin Films. *J. Mater. Chem.* 16, 1573-1578.
- Dou, K., Sun, X., Wang, X., Parkhill, R., Guo, Y. and Knobbe, E. T. 1998. Optical Limiting and Upconverted Luminescence in Metalloporphyrin-Doped Sol-Gels. *Solid State Commun.* 107, 101-106.
- Dupuis, B., Michaut, C., Jouanin, I., Delaire, J., Robin, P., Feneyrou, P. and Dentan, V. 1999. Photoinduced Intramolecular Charge-Transfer Systems Based on Porphyrin-Viologen Dyads for Optical Limiting. *Chem. Phys. Lett.* 300, 169-176.
- Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W. and Weinreich, G. 1962. Generation of Optical Harmonics. *Physical Review Letters* 7, 4, 118-120.
- Frederiksen, P. K., McIlroy, S. P., Nielsen, C. B., Nikolajsen, L., Skovsen, E., Jorgensen, M., Mikkelsen, K. V. and Ogilby, P. R. 2005. Two-Photon Photosensitized Production of Singlet Oxygen in Water. *J. Am. Chem. Soc.* 127, 255-259.
- Fuhrhop, J. H. 1978. In *The Porphyrins*. Academic, New York, USA.
- Goppert-Meyer, M. 1931. Elementarakte Mit Zwei Quantensprungen. *Ann. Phys.* 9, 273-294.
- Gu, B., and Wang, H. T. 2006. Theoretical Study of Saturable Kerr Nonlinearity Using Top-Hat Beam Z-scan Technique. *Optics Communications* 263, 322-327.
- Guha, S., Kang, K., Porter, P., Roach, J. F., Remy, D. E., Aranda, F. J. and Rao, D. V. G. L. 1992. Third-Order Optical Nonlinearities of Metallotetrabenzoporphyrins and a Platinum Poly-yne. *Opt. Lett.*, 17, 264-266.

- Guo, Z., Du, F., Ren, D., Chen, Y., Zheng, J., Liu, Z. and Tian, J. 2006. Covalently Porphyrin-Functionalized Single-Walled Carbon Nanotubes: A Novel Photoactive and Optical Limiting Donor–Acceptor Nanohybrid. *J. Mater. Chem.* 16, 3021-3030.
- Hecht, E. and Zajac, A. 1990. *Optics*. Addison-Wesley.
- Humphrey, J. L. and Kuciauskas, D. 2004. Charge-Transfer States Determine Iron Porphyrin Film Third-Order Nonlinear Optical Properties in The Near-IR Spectral Region. *J. Phys. Chem. B* 108, 12016-12023.
- Humphrey, J. L. and Kuciauskas, D. 2008. Contrasting Fe(III) Tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin Excited State Dynamics in Solution and Solid States. *J. Phys. Chem. C* 112, 1700-1704.
- Jiang, L., Lu, F., Gao, Y., Song, Y., Liu, H., Gan, H., Jiu, T., Li, Y., Wang, S. and Zhu, D. 2006. Nonlinear Optical Properties of an Ultrathin Film Containing Porphyrin and Poly (Phenylenevinylene) Units. *Thin Solid Films* 496, 311-316.
- Kadish, K. M., Smith, K. M. and Guilard, R. 2000. *The Porphyrin Handbook*. Academic, New York, USA.
- Kandasamy, K., Puntambekar, P. N., Singh, B. P., Shetty, J. S. and Srivastava, T. S. 1997. Resonant Nonlinear Optical Studies on Porphyrin Derivatives *J. Nonlinear Opt. Phys. Mater.* 6, 361-375.
- Kandasamy, K., Shetty, S. J., Puntambekar, P. N., Srivastava, T. S., Kundu, T. and Singh, B. P. 1999. Effects of Metal Substitution on Third-Order Optical Non-Linearity of Porphyrin Macrocycle. *J. Porphyrins Phthaloc.* 3, 81-86.
- Kano, H. and Kobayashi, T. 2000. Simultaneous Measurement of Real and Imaginary Parts of Nonlinear Susceptibility for the Verification of the Kramers-Kronig Relations in Femtosecond Spectroscopy. *Opt. Commun.* 178, 133-139.
- Kerr, J. 1875. *Philos. Mag.* 50, 337.
- Kiran, P. P., Reddy, D. R., Maiya, B. G., Dharmadhikari, A. K., Kumar, G. R. and Desai, N. R. 2002. Enhanced Optical Limiting and Nonlinear Absorption Properties of Azoarene- Appended Phosphorus (V) Tetratolylporphyrins. *Appl. Opt.* 41, 7631-7636.

- Kuciauskas, D., Wohl, C. J., Pouy, M., Nasai, A. and Gulbinas, V. 2004. Nonlinear Optical Spectroscopic Studies of Energy Transfer in Phospholipid Bilayer Liposomes Embedded with Porphyrin Sensitizers. *J. Phys. Chem. B* 108, 15376-15384.
- Kuznetsova, R. T., Kopylova, T. N., Mayer, G. V., Samsonova, L. G., Svetlichnyi, V. A., Vasil'ev, A. V., Filinov, D. N., Tel'minov, E. N., Kabotaeva, N. S., Svarovskaya, N. V., Podgaetskii, V. M. and Reznichenko, A. V. 2004. Limitation of Optical Radiation Power by Organic Molecules: II. Porphyrins and Phthalocyanines. *Quantum Electronics* 34 (2), 139-146.
- Li, D., Swanson, B. I., Robinson, J. M. and Hoffbauer, M. A. 1993. Porphyrin Based Self-Assembled Monolayer Thin Films: Synthesis and Characterization. *J. Am. Chem. Soc.* 115, 6975-6980.
- Lindsey, J. S., Schreiman, I. C., Hsu, H.C., Kearney, P. C. and Marguerettaz, A. M. 1987. Rothmund and Adler-Longo Reactions Revisited: Synthesis of Tetraphenylporphyrins Under Equilibrium Conditions. *J. Org. Chem.* 52, 827-836.
- Martin, R. B., Li, H., Gu, L., Kumar, S., Sanders, C. M. and Sun, Y. P. 2005. Superior Optical Limiting Performance of Simple Metalloporphyrin Derivatives. *Opt. Mater.* 27, 1340-1345.
- Mathai, S., Bird, D. K., Stylli, S. S., Smith, T. A. and Ghiggino, K. P. 2007. Two-Photon Absorption Cross-Sections and Time-Resolved Fluorescence Imaging Using Porphyrin Photosensitisers. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* 6442, 64421L/1.
- McEwan, K. J., Bourhill, G., Robertson, J. M. and Anderson, H. L. 2000. The Nonlinear Optical Characterization of Meso-Substituted Porphyrin Dyes. *J. Nonlin. Opt. Phys.* 9, 451-468.
- McEwan, K., Lewis, K., Yang, G. Y., Chng, L. L., Lee, Y. W., Lau, W. P. and Lai, K. S. 2003. Synthesis, Characterization and Nonlinear Optical Study of Metalloporphyrins. *Adv. Funct. Mater.* 13, 863-867.

- Misawa, K. and Kobayashi, T. 1999. Ultrafast Exciton and Excited-Exciton Dynamics in *J*-Aggregates of Three-Level Porphyrin Molecules. *J. Chem. Phys.* 110, 5844-5850.
- Nalwa, H. S. 1993. Organic Materials for Third-Order Nonlinear Optics. *Adv. Mater.* 5, 341-358.
- Neto, B. N. M., Boni, L. D., Mendonça, C. R., Misoguti, L., Queiroz, S. L., Dinelli, L. R., Batista, A. A. and Zilio, S. C. 2005. Nonlinear Absorption Dynamics in Tetrapyrridyl Metalloporphyrins. *J. Phys. Chem. B* 109, 17340-17345.
- Neto, B. N. M., Oliveira, S. L., Misoguti, L., Mendonça, C.R., Gonçalves, P. J., Borissevitch, I. E., Dinelli, L. R., Romualdo, L. L., Batista, A. A. and Zilio, S. C. 2006. Singlet Excited State Absorption of Porphyrin Molecules for Pico-and Femtosecond Optical Limiting Application. *Journal of Applied Physics* 99, 123103.
- Notaras, E. G. A., Fazekas, M., Doyle, J. J., Blau, W. J. and Senge, M. O. 2007.  $A_2B_2$  – Type Push-Pull Porphyrins as Reverse Saturable and Saturable Absorbers. *Chem. Commun.* 2166-2168.
- Ogawa, K., Hasegawa, H., Inaba, Y., Kobuke, Y., Inouye, H., Yoshihiko, Y., Eiji, H., Hirano, T., Ogura, S. and Okura, I. 2006. Water-Soluble Bis(imidazolylporphyrin) Self-Assemblies with Large Two-Photon Absorption Cross Sections as Potential Agents for Photodynamic Therapy. *J. Med. Chem.* 49, 2276-2283.
- Ono, N., Ito, S., Wu, C. H., Chen, C. H. and Wen, T. C. 2000. Nonlinear Light Absorption in Meso-Substituted Tetrabenzoporphyrin and Tetraarylporphyrin Solutions. *Chem. Phys.* 262, 467-473.
- Prasad, P. N. and Williams, D. J. 1990. Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers. Wiley, New York, USA.
- Rao, D. V. G. L. N., Aranda, F. J., Roach, J. F. and Remy, D. E. 1991. Third-Order Nonlinear Optical Interactions of Some Benzoporphyrins. *Apply. Phys. Lett.* 58, 1241.
- Rao, K. D., Ramakrishna, S. A. and Gupta, P. K. 2001. Nonlinear Optical Studies in Tetraphenyl-Porphyrin-Doped Boric Acid Glass Using Picosecond Pulses. *Appl. Phys. B* 72, 215-219.

- Rao, S. V., Srinivas, N. K. M. N., Rao, D. N., Giribabu, L., Maiya, B. G., Philip, R. and Kumar, G. R. 2000. Studies of Third-Order Optical Nonlinearity and Nonlinear Absorption in Tetra Tollyl Porphyrins Using Degenerate Four Wave Mixing and Z-Scan. *Opt. Commun.* 182, 255-264.
- Ravikanth, M. and Chandrashekar, T. K. 1995. Nonplanar Porphyrins and Their Biological Relevance: Ground and Excited State Dynamics. *Struct. Bonding*, 82, 105-188.
- Saleh, B. E. A. and Teich, M. C. 1991. *Fundamentals of Photonics*. Wiley, New York, USA.
- Sazanovich, I. V., Ganzha V. A., Dzhagarov, B. M. and Chirvony, V. S. 2003. Dichroism of The Triplet-Triplet Transient Absorption of Copper(II) Porphyrins in Liquid Solution. New Interpretation of The Subnanosecond Relaxation Component. *Chem. Phys. Lett.* 382, 57-64.
- Senge, M. O. 1992. New trends in photobiology: The Conformational Flexibility of Tetrapyrroles-Current Model Studies and Photobiological Relevance. *J. Photochem. Photobiol. B.* 16, 3-36.
- Senge, M. O. 2006. Exercises in Molecular Gymnastics-Bending, Stretching and Twisting Porphyrins. *Chem Commun*, 243-256.
- Senge, M. O., Fazekas, M., Notaras, E. G. A., Blau, W. J., Zawadzka, M., Locos, O. B. and Mhuirheartaigh, E. M. N. 2007. Nonlinear Optical Properties of Porphyrins. *Adv. Mater.* 19, 2737-2774.
- Seto, J. E., Tamura, S.-i., Asai, N., Kishii, N., Kijima, Y. and Magsuzawa, N. 1996. Macrocyclic Functional Dyes: Applications to Optical Disk Media, Photochemical Hole Burning and Non-linear Optics. *Pure Appl. Chem.* 68, 1429.
- Shirk, J.S., Pong, R.G.S., Flom, S.R., Heckmann, H. and Hanack, M. 2000. Effect of Axial Substitution on the Optical Limiting Properties of Indium Phthalocyanines. *J.Phys.Chem A* 104, 1438-1449.
- Sinha, A. K., Bihari, B., Mandal, B. K. and Chen, L. 1995. Nonlinear Optical Properties of a New Porphyrin-containing Polymer. *Macromolecules.* 28, 5681.
- Smith, K. M. and Vicente, M. G. H. 2004. In *Science of Synthesis*. Thieme, Stuttgart, Germany.

- Sun, X. D., Wang, X. J., Shan, W., Song, J. J, Fan, M. G. and Knobbe, E. T. 1997. Nonlinear Effects in Chromophore Doped Sol-Gel Photonic Materials. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 9, 169-181.
- Sutherland, R. L., McLean D. G. and Kirkpatrick, S. 2003. *Handbook of Nonlinear Optics*. Marcel Dekker Press.
- Vicente, M. G. H. and Smith, K. M. 2000. Porphyrins and Derivatives Synthetic Strategies and Reactivity Profiles. *Curr. Org. Chem.* 4, 139-174.
- Yu, H. Z., Baskin, J. S., Steiger, B., Wan, C. Z., Anson, F. C. and Zewail, A. H. 1998. Femtosecond Dynamics of Metalloporphyrins: Electron Transfer and Energy Redistribution. *Chem. Phys. Lett.* 293, 1-8.
- Yu, H. Z., Baskin, J. S. and Zewail, A. H. 2002. Ultrafast Dynamics of Porphyrins in the Condensed Phase: II. Zinc Tetraphenylporphyrin. *J. Phys. Chem. A* 106, 9845-9854.
- Zamyetin, A. V., Gusev, A. V. and Rodgers, M. A. J. 2004. Two-Pump- One-Probe Femtosecond Studies of Ni(II) Porphyrins Excited States. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 15934-15935.
- Zamyetin, A. V., Soldatova, A. V. and Rodgers, M. A. J. 2001. The Photophysics of Ni(II) Meso-Tetraphenylbenzoporphyrin: A Combined Theoretical and Experimental Investigation. *Inorganica Chimica Acta* 360, 857-868.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı :Nermin DOĞAN

Doğum Yeri :Kayseri

Doğum Tarihi :1980

Medeni Hali :Bekar

Yabancı Dili :İngilizce

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Başkent Lisesi (1996)

Lisans : Hacettepe Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Fizik Mühendisliği  
Bölümü (2002)

Yüksek Lisans: Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Mühendisliği  
Anabilim Dalı (2005)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Hacettepe Üniversitesi Meslek Yüksekokulu Elektrik Bölümü, 2004-2008

DSİ Teknik Araştırma ve Kalite Kontrol Dairesi İzotop Laboratuvarı, 2008-

Yayımları (SCI-diğer)

**N.Doğan**, S. Özbey, M. Karakaplan and T.Aral  
Synthesis and Crystal Structure of Chiral Substituted (S)-2-[(4-Methoxyphenoxy)Methyl]-15-Crown-5 Ether with Sodium Perchlorate Complex  
*Journal of Chemical Crystallography*, 2008, 38(12), 943

**N. Doğan**, S. Özbey and Y. Turgut  
Crystal Structure of a Crown Compound: (S)-2-Isopropyl-N-benzyl-(benzo-monoaza-15-crown-5)  
*Analytical Sciences: X-ray Structure Analysis Online*, 2008, 24(6), x107

**N.Doğan**, F.M. Dumanogulları, M. Hayvalı, H. Yılmaz, U. Kürüm, H. G. Yaglioglu, A. Elmali  
Nonlinear absorption behaviors of filled and unfilled *d* shell metal complexes of 5,10,15,20-tetrakis(4-hydroxyphenyl)porphyrin  
*Chemical Physics Letters*, 2011, 508, 265-269